Ternäre Phosphide und Arsenide des Kaliums und Rubidiums mit Elementen der achten Nebengruppe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Peter Wenz

aus Köln

Köln 1985

Ternäre Phosphide und Arsenide des Kaliums und Rubidiums mit Elementen der achten Nebengruppe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Peter Wenz

aus Köln

Köln 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Hans-Uwe Schuster

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Marianne Baudler

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1985

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549620_0015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1982 bis April 1985 im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-U. Schuster angefertigt, dem ich herzlich für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit danke.

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Allgemeine Arbeitsmethoden	3
2.1.	Präparative Angaben	3
2.1.1.	Ausgangsstoffe	3
2.1.2.	Darstellung der Präparate	4
2.2.	Isolierung von Kristallen	5
2.3.	Analysen	6
2.4.	Dichtemessungen	6
2.5.	Röntgen- und Rechenmethoden	7
2.6.	Magnetische Messungen	8
3.	Binäre Randphasen	11
4.	AB_2X_2-Verbindungen mit modifizierter $ThCr_2Si_2$-Struktur	18
4.1.	Darstellung und Eigenschaften	18
4.2.	Röntgenographische Untersuchungen	18
4.3.	Strukturbeschreibung und Diskussion	24
5.	A_2BX_2-Verbindungen mit BX_2-Kettenstruktur	28
5.1.	Darstellung und Eigenschaften	28
5.2.	Röntgenographische Untersuchungen	29
5.3.	Magnetische Messungen an K_2NiP_2	32
5.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	34
6.	Ternäre Pnictide und Sulfide schwerer Alkalimetalle mit Elementen der 8. Nebengruppe - ein Vergleich	41
7.	Molekülorbitalrechnungen an Verbindungen des K_2PdP_2- und des K_2PtS_2-Typs	47
8.	Untersuchungen in den Systemen Kalium-Nickel-Arsen und Rubidium-Platin-Phosphor	52

9. Zusammenfassung 56

10. Literatur 59

11. Anhang

1. Einleitung

Bei der Untersuchung ternärer intermetallischer Verbindungen aus einer A-Komponente (1a-,2a-Element), einer B-Komponente (d-Metall) und einer X-Komponente (4b-6b-Element) ist es von besonderem Interesse, die strukturbestimmenden Parameter zu analysieren und die in den einzelnen Strukturtypen bestehenden Bindungsverhältnisse zu verstehen.

Eine wesentliche Hilfe hierbei stellt die Anwendung des ursprünglich für binäre intermetallische Verbindungen aus Elementen stark unterschiedlicher Elektronegativität von LAVES konzipierten und von KLEMM erweiterten ZINTL-Konzeptes[1-3] auf ternäre Verbindungen dar. Dabei wird das partiell positiv polarisierte A-Element als "echtes" Kation und die [BX]-Teilstruktur als Elektronenakzeptor aufgefaßt. Das kationische unedle A-Element füllt die Lücken der anionischen $[BX]_{\infty}^{neg.}$-Teilstruktur, in der kovalente Bindung überwiegt und die häufig mit der Struktur eines Elements oder einer binären Verbindung gleicher Valenzelektronenzahl übereinstimmt.

So kann $[BX]^{\delta-}$ in Li_2ZnGe[4,5], LiZnAs[6], LiAlSi[6] oder LiZnSb[7] eine Zinkblende- oder Wurtzit-Struktur aufbauen, weil durch Aufnahme von Elektronen des Alkalielements die Valenzelektronenzahl acht erreicht wird, wie sie auch in ZnS vorliegt.

Besonders in Verbindungen des Formeltyps ABX ist das Radienverhältnis $r_A:r_B$ ein wichtiger strukturbestimmender Faktor. Die BX-Raumnetze des bei kleinen $r_A:r_B$-Werten bevorzugten "aufgefüllten" Blendetyps werden durch große A-Atome unter Bildung von Schichtstrukturen "aufgebrochen", in denen die Alkaliatome zwischen planaren oder tetraedrischen BX-Schichten angeordnet sind (NaAlSi[8], KZnAs[9]).

Auch in Verbindungen des Dreistoffsystems Alkalimetall-Element der 8. Nebengruppe-5b-Element läßt sich ein Einfluß des Radienverhältnisses $r_A:r_B$ auf die Struktur erkennen. Während Li_2PdSb und Li_2PtSb[10] in einer "aufgefüllten" Blendestruktur kristallisieren, werden mit schweren Alkalielementen an Stelle solcher BX-Raumnetze auch hier Schichtstrukturen oder, bei höherem Alkaligehalt, Kettenstrukturen ausgebildet.

ROZSA[11-13] fand mit Kalium als A-Element Verbindungen vorwiegend zweier Strukturtypen:
a) KCo_2As_2, KRh_2As_2, KRh_2P_2,und KFe_2As_2[11] kristallisieren in einer Variante des $ThCr_2Si_2$-Typs, die sich durch ein großes c/a-Verhältnis der Gitterkonstanten und eine durch den Einbau der großen Alkaliatome verursachte Trennung der BX_4-Tetraederschichten auszeichnet.
b) K_2PdAs_2[12], K_2PdP_2 und K_2PtAs_2[13] bilden durch Alkaliatomkanäle verlaufende BX_2-Zickzackketten aus, in welchen jeweils eine X_2-Hantel die X-Atome des verwandten Na_2CuAs-Typs[14] mit BX-Kettenstruktur ersetzt.

Bei Ersatz des Kaliums durch Rubidium ergaben sich keine Änderungen der Bauprinzipien. $RbCo_2As_2$ kristallisiert in der modifizierten $ThCr_2Si_2$-Struktur, und Rb_2PdP_2, Rb_2PdAs_2 und Rb_2PtAs_2[15] bilden die BX_2-Kettenstruktur (K_2PdP_2-Struktur) aus.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue ternäre Pnictide des Kaliums und Rubidiums mit Elementen der 8. Nebengruppe als Übergangsmetallkomponente herzustellen und die in ihnen vorliegenden Bindungsverhältnisse weiter aufzuklären. Dabei wird die K_2PdP_2-Struktur anhand von magnetischen Messungen und unter Einbeziehung von MO-Berechnungen HOFFMANNS[16] näher charakterisiert.
Bei der Ausbildung der jeweiligen Strukturtypen sollen eine Systematik aufgezeigt und ein Vergleich mit Strukturen verwandter Dreistoffsysteme angestellt werden.

2. Allgemeine Arbeitsmethoden

2.1. Präparative Angaben

2.1.1. Ausgangsstoffe

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Präparate wurden folgende Elemente eingesetzt:

Kalium	98% K, Stangen Merck, Darmstadt
Rubidium	mind. 99% Rb, in Ampullen eingeschmolzen Alfa Products, Danvers, USA
Eisen	99,9% Fe, Pulver Ventron Alfa Products, Beverly (Mass.), USA
Cobalt	99,9% Co, Pulver HEK GmbH, Lübeck
Nickel	99,8% Ni, Pulver Riedel Prod.
Ruthenium	99,9% Ru, Pulver Degussa, Hanau
Rhodium	99,9% Rh, Pulver Degussa, Hanau
Osmium	99,9% Os, Pulver Degussa, Hanau
Iridium	99,9% Ir, Pulver Degussa, Hanau
Platin	99,9% Pt, Pulver Degussa, Hanau
Phosphor	98% P, rot (amorph) Riedel de Haen AG, Seelze-Hannover
Arsen	99,99995% As, Stücke Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar

Die Arsen- und Phosphorstücke wurden in mit Argon gefüllten Quarzampullen aufbewahrt. Das Pulverisieren der Elementstücke sowie alle Arbeiten mit Rubidium erfolgten im Argon-Handschuhkasten ("Argonkasten"), dessen Schutzgas zur Beseitigung von Wasser-

und Sauerstoffspuren ständig mittels einer Umwälzpumpe durch Türme geleitet wurde, die Phosphor(V)oxid und, zur Entfernung von O_2-Spuren, auf 700°C erhitzten Titanschwamm enthielten.

2.1.2. Darstellung der Präparate

Die Umsetzung der Elemente erfolgte in Korundtiegeln (Länge: 40-50 mm, Innendurchmesser: 6 mm, Wandstärke: 2 mm) oder in beidseitig zugeschweißten kurzen Tantalampullen (Länge: 25 mm, Außendurchmesser: 8 mm, Wandstärke: 0.3 mm).

Das luftempfindliche Rubidium wurde im "Argonkasten" in Korundtiegel eingefüllt, und diese wurden unter dem Schutz des Inertgases in Wägeampullen überführt. Die unter Paraffinöl aufbewahrten Kaliumstangen wurden unter absolutiertem Petrolether geschnitten und von ihrer Oxidschicht befreit. Mit einem Korkbohrer ausgestanzte Stückchen konnten schnell in einen Tiegel eingebracht werden, der sich unter Argon in einer Wägeampulle befand. Zur Entfernung des anhaftenden Petrolethers wurde diese mehrfach evakuiert und wieder mit Argon gefüllt.

Aus der Gewichtsdifferenz zwischen der leeren und der gefüllten Wägeampulle ergab sich die Einwaage an Alkalimetall, auf welche die Mengen der übrigen Ausgangsstoffe umgerechnet wurden. Das Übergangsmetall und das 5b-Element wurden anschließend eingewogen, miteinander vermengt und durch einen kleinen Trichter zum Alkalimetall in den Tiegel gegeben. Dabei variierte die Gesamteinwaage zwischen 300 und 600 mg.

Die Korundtiegel wurden anschließend sofort unter Argon in eine Edelstahlbombe eingeschweißt, wobei eine von B. SCHMIDT[17] beschriebene Schweißapparatur benutzt wurde. Die gefüllten Tantalfingertiegel konnten mit einem Tantaldeckel verschlossen und ebenfalls in dieser Apparatur zugeschweißt werden.

Im Anschluß wurden die Reaktionsbehälter in eine Quarzröhre eingebracht, welche zur Vermeidung einer Oxidation evakuiert und mit Inertgas gefüllt wurde.

Das Erhitzen des Elementgemenges erfolgte in elektrisch beheizten Röhrenöfen, die mit elektronischen Reglern auf ±10°C genau gere-

gelt wurden. Zur Temperaturmessung dienten Pt/Pt-Rh-Thermoelemente. Auf eine ca. 24-stündige Vorreaktion bei 500°C folgte die Hauptreaktion mit Reaktionsdauern von zwei bis drei Tagen und bei Temperaturen zwischen 700 und 1000°C.

Im ausgeschalteten Röhrenofen kühlten die Reaktionsgefäße bis auf Raumtemperatur ab. Um die Ausbildung größerer Kristalle zu ermöglichen, wurden die Präparate zum Teil auch handgesteuert in 50°C-Schritten oder mittels einer Zeitschaltuhr langsam abgekühlt.

Die aufgrund ihres Alkalimetallgehalts luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen mußten unter Schutzgas aufgearbeitet werden. Mit einer Metallsäge wurden die abgekühlten Stahl- oder Tantalampullen rundherum angesägt und erst im Argonhandschuhkasten aufgebrochen, wo die Präparate in einer Achatreibschale homogenisiert und zur Durchführung von Pulveraufnahmen in Markröhrchen gefüllt wurden. Gut kristallisierte Substanzen wurden auf Uhrgläsern mit getrocknetem Paraffinöl überschichtet und konnten so, gegen Luftzutritt geschützt, aus dem "Argonkasten" ausgeschleust und unter dem Mikroskop weiter untersucht werden.

2.2. Isolierung von Kristallen

Die Auslese der Kristalle erfolgte wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Verbindungen unter absolutem Paraffinöl. Die Handhabung der Kristalle erwies sich häufig aufgrund ihrer geringen mechanischen Belastbarkeit als außerordentlich schwierig. Mit einer Präpariernadel wurden zunächst Kristallkonglomerate isoliert und mit Luft in Berührung gebracht, um ihre Reaktivität zu testen. Gut ausgebildete Kristalle mit glatten, metallisch glänzenden Flächen konnten zusammen mit etwas Öl in eine beidseitig offene Glaskapillare (Durchmesser: 0.2 mm) gesogen und vorsichtig mit Hilfe eines Glasfadens in ein Markröhrchen eingebracht werden, das ständig mit trockenem Argon durchspült wurde.

Ein anschließend eingefülltes Bröckchen metallischen Kaliums sollte noch vorhandene Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren binden. Anhaftende Öltröpfchen sorgten dafür, daß der Kristall und das Kaliumstückchen an der Glaswand hafteten, während der Argonstrom

den größten Teil des Paraffinöls aus der Kapillare hinausblies. Abschließend wurde der Kristall erneut unter dem Mikroskop betrachtet und, falls er weiterhin metallischen Glanz zeigte, zur Durchführung röntgenographischer Einkristalluntersuchungen verwendet.

2.3. Analysen

Zur Analyse wurden die röntgenreinen Verbindungen homogenisiert und in Königswasser gelöst. Das Alkalielement wurde flammenphotometrisch im Vergleich mit Standardlösungen bekannten Alkalimetallgehalts bestimmt, der Nickelgehalt ergab sich aus Atomabsorptionsmessungen. Als Meßgerät diente dabei ein Atomabsorptionsspektrometer Varian AA6 der Firma VARIAN.

Die Bestimmung des Platingehalts erfolgte elektrogravimetrisch. Das Platin wurde aus einer auf 60°C erwärmten nitratfreien Lösung auf einer versilberten Platinnetzelektrode abgeschieden (Stromstärke: 0.1-0.3 A, Spannung: 1-2 V) und gewogen.

Phosphor wurde als Phosphat(V), Arsen als Arsenat(V) nach der Molybdänblaumethode spektralphotometrisch bestimmt.[18]

2.4. Dichtemessungen

Die Dichtebestimmung erfolgte mittels Differenzwägungen nach der pyknometrischen Methode unter Verwendung eines auf 25°C temperierten Mikropyknometers. Sein Volumen ließ sich aus der Massendifferenz zwischen dem leeren und dem mit bidestilliertem Wasser von 25°C (D^{25}=0.997071 gcm^{-3}) gefüllten Pyknometer ermitteln.

Als indifferente Sperrflüssigkeit diente über Molekularsieb getrocknetes Brombenzol, dessen Dichte (D^{25}_{Br}) aus seiner Masse und dem Volumen des Pyknometers berechnet werden konnte.

Die zu untersuchende Substanz wurde im "Argonkasten" homogenisiert und ins Pyknometer eingewogen. Die von ihr verdrängte Menge Brombenzol wurde bestimmt, nachdem durch kurzes Evakuieren eventuell

im Pulver eingeschlossene Gasbläschen entfernt worden waren. Die pyknometrische Dichte der Substanz errechnete sich aus der Gleichung:

$$D_S^{25} = E_S \cdot D_{Br}^{25} \quad / \text{ Masse des verdrängten Brombenzols}$$

(E_S = Substanzeinwaage)

Aus der gemessenen Dichte und dem Zellvolumen ergab sich die Zahl Z der Formeleinheiten in der Elementarzelle:

$$Z = D_S^{25} \cdot V_{EZ} \cdot N_L \quad / \text{ MG}$$

V_{EZ} = Zellvolumen [cm^3]
MG = Formelgewicht [$gmol^{-1}$]
N_L = Loschmidt-Zahl = $6.022\ 10^{23}$ [mol^{-1}]

Infolge von Meßfehlern und auf Röntgendiagrammen nicht erkennbaren Verunreinigungen der untersuchten Substanzen waren die für Z gefundenen Werte nicht ganzzahlig. Durch Einsetzen gerundeter ganzzahliger Z-Werte in die Formel ließ sich die röntgenographische Dichte der Verbindungen bestimmen. Die Abweichung der pyknometrischen von der röntgenographischen Dichte kann als Maß für den Grad der Verunreinigung des Präparats dienen.

2.5. Röntgen- und Rechenmethoden

Zur röntgenographischen Phasenanalyse wurden von sämtlichen Präparaten DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen (Kameraradius 28.65 mm) mit nickelgefilterter Cu-K_α -Strahlung der Wellenlänge λ= 1.54178 Å angefertigt. Die exakte Bestimmung der Reflexlagen erfolgte nach STRAUMANIS (Kameraradius 57.3 mm). Die Reflexintensitäten wurden geschätzt. Mit Hilfe eines KIREM-Koinzidenzmaßstabes ließen sich die Abstände der Interferenzlinien ausmessen (Ablesegenauigkeit 0.01 mm).

Die Absorptionskorrektur der Reflexlagen nach HADDING[19] wurde auf einem Tischrechner HP-9810 der Firma HEWLETT-PACKARD mit von SCHRÖDER[20] ausgearbeiteten Programmen durchgeführt.

Die Indizierung der Pulveraufnahmen erfolgte entweder mit Hilfe

der Daten bereits bekannter, isotyper Verbindungen oder nach der Auswertung von Einkristallaufnahmen. Die so ermittelten angenäherten Gitterkonstanten gestatteten die Zuordnung von hkl-Werten zu allen gemessenen Bragg-Winkeln sowie die Bestimmung genauer Gitterkonstanten durch Ausgleichsrechnung mit dem Programm LSUCR.[21] Abschließend wurde für jede neu dargestellte Verbindung bekannten Strukturtyps mit dem Programm LAZY PULVERIX[22] ein theoretisches Röntgenpulverdiagramm errechnet und dem beobachteten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Reflexmuster belegt die Zuordnung der neuen Verbindungen zu den bekannten Strukturtypen.

Von jedem isolierten Einkristall wurde zunächst in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera eine Drehaufnahme angefertigt und mit der zugehörigen Pulveraufnahme verglichen, um die Übereinstimmung mit der zu untersuchenden Verbindung sicherzustellen.

Zur weiteren Untersuchung standen Weissenberg-Kameras (Cu-K_α-Strahlung, Ni-Filter, Fa. STOE) und BUERGER-Präzessionskameras (Mo-K_α-Strahlung, Zr-Filter, Fa. HUBER) zur Verfügung. Die Ausrichtung des Kristalls auf einem Goniometerkopf erfolgte nach der Auswertung von Doppelschwenkoszillationsaufnahmen am Weissenberg-Goniometer bzw. von Justieraufnahmen, welche mit einer Präzessionskamera unter Verwendung ungefilterter Röntgenstrahlung aufgenommen wurden. Anschließend konnten von dem justierten Einkristall mit monochromatischem Röntgenlicht Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen angefertigt werden.

Die Interpretation der Filmdiagramme führte zur Bestimmung des Kristallsystems und der Gitterparameter. Aus der Symmetrie der abgebildeten Reflexpunkte ergab sich die LAUE-Symmetrie der untersuchten Verbindung. Zusätzlich konnte aus dem regelmäßigen Fehlen von Reflexen auf das Auslöschungssymbol der Struktur geschlossen werden.

2.6. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen erfolgten nach der FARADAY-Methode in einer Meßapparatur, die von NEUMANN[23] und HINTERKEUSER[24] für

flüssigen Stickstoff als Kühlmittel konstruiert und von TOMUSCHAT[25] und ZWIENER[26] für flüssiges Helium als Kühlmittel ausgebaut worden war.

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität nach der FARADAY-Methode beruht auf der Messung der Kraft, welche in einem inhomogenen Magnetfeld auf die Probe wirkt. Ein Quarztiegel mit der in einer Suprasilampulle eingeschmolzenen Substanz war an einem Suprasilfaden an einer SARTORIUS-Waage aufgehängt und konnte mit Hilfe eines elektrischen Aufzugs zwischen die Pole des Elektromagneten gefahren werden. Anschließend wurde der Probenraum auf einen Druck von 10^{-7} bar evakuiert und mit Helium bis zu einem Druck von ca. 1 mbar gefüllt. Bei verschiedenen Temperaturen wurden Messungen bei zehn verschiedenen Feldstärken vorgenommen.

Die Berechnung der Grammsuszeptibilität χ_g erfolgte aus den gemessenen scheinbaren Massendifferenzen nach der Beziehung:

$$\Delta F = \Delta m \quad g = \mu_0 \cdot \chi_g \cdot m_S \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z}$$

ΔF = Kraftdifferenz
m_S = Substanzeinwaage
g = Erdbeschleunigung
μ_0 = Induktionskonstante
$H \cdot \frac{\partial H}{\partial z}$ = Produkt aus der Feldstärke und der Feldinhomogenität

Zur Bestimmung der Inhomogenität des Magneten diente eine Eichsubstanz mit bekannter Suszeptibilität. Die Suszeptibilität der zu untersuchenden Substanz errechnet sich wie folgt:

$$\chi_{\text{Subst.}} = \Delta F_{\text{Subst.}} \cdot \frac{1}{m \cdot \mu_0 \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z}}$$

Die Korrekturen bezüglich des diamagnetischen Anteils von Quarzampulle und Tiegel und die Berechnung der Molsuszeptibilitäten wurden mit dem Auswerteprogramm MAGNA[24] vorgenommen.

Die diamagnetische Suszeptibilität ist - abgesehen von einigen speziellen Festkörpereffekten bei sehr tiefen Temperaturen - von

der magnetischen Feldstärke völlig und von der Temperatur nahezu unabhängig.

Bei diamagnetischen Stoffen liegt die zu erwartende Gramm- bzw. Molsuszeptibilität zwischen 10^{-8} und 10^{-7} m^3kg^{-1}.

Diamagnetismus wird in allen Fällen beobachtet, in denen die Atome, Moleküle und Ionen kein resultierendes magnetisches Moment aufweisen. Er tritt demnach in Edelgasatomen, Ionen mit Edelgaskonfiguration und bestimmten Metallen auf. Bei der Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes verlieren solche Stoffe ihre "magnetische Neutralität". Das äußere Magnetfeld induziert in den Elektronenbahnen einen Strom, dessen magnetisches Moment dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. In einer diamagnetischen Substanz streben somit die elektrischen Ladungen danach, das Innere des Körpers teilweise gegen das äußere Magnetfeld abzuschirmen, so daß sich die Probe in einem inhomogenen Magnetfeld zum Ort der geringsten Felddichte bewegt.

3. Binäre Randphasen

Die kristallographischen Daten der binären Randphasen der untersuchten Dreistoffsysteme entstammen dem Handbuch LANDOLT-BÖRNSTEIN[27] und der ASTM (JCPDS)-Kartei.[28] Die Literatur über intermetallische Verbindungen, die nach 1969 gefunden und beschrieben wurden, konnte den Chemical Abstracts entnommen werden.

Die Gitterkonstanten sind in pm angegeben.

3.1. Die Systeme Kalium-Phosphor und Kalium-Arsen

K_3P[29]	hexagonal	a = 569	
	Na_3As $P6_3/mmc$	c = 1005	
KP_{15}[30]	triklin	a = 2374	α = 116.7°
	$P\bar{1}$	b = 969	β = 97.5°
		c = 721	γ = 90.0°
K_4P_6[31]	orthorhombisch	a = 936.1	
	Fmmm	b = 1426.8	
		c = 864.4	
KP[32]	orthorhombisch	a = 650.5	
	NaP $P2_12_12_1$	b = 601.6	
		c = 1128.8	
K_3As[33]	trigonal	a = 1001.5	
	anti-LaF_3 $P\bar{3}c1$	c = 1022.2	
KAs[34,35]	orthorhombisch	a = 667.6	
	NaP $P2_12_12_1$	b = 642.6	
		c = 1158.4	
KAs_2[36]	differenzthermoanalytisch		

3.2. Die Systeme Rubidium-Phosphor und Rubidium-Arsen

Rb_4P_6 [31]	orthorhombisch	a = 964.1
	Fmmm	b = 1462.9
		c = 900.9
Rb_3P [37]		
Rb_2P_5 [38]		
Rb_3As [29]	hexagonal	a = 605.2
	Na_3As $P6_3/mmc$	c = 1073.0

3.3. Das System Eisen-Phosphor

Fe_3P [39]	tetragonal	a = 910.0
	$I\bar{4}$	c = 445.9
FeP_2 [40]	orthorhombisch	a = 273.0
	Pmnn	b = 498.5
		c = 566.8
Fe_2P [41]	hexagonal	a = 586.7
	$P\bar{6}2m$	c = 345.8
FeP [42]	orthorhombisch	a = 519.1
	Pnma	b = 309.9
	MnP-Typ	c = 579.2
Fe_4P [43]	orthorhombisch	a = 359
	(metastabil)	b = 401
	Pmmm	c = 432

3.4. Das System Eisen-Arsen

$FeAs_2$ [44,48]	orthorhombisch	a = 286
		b = 526
		c = 593

Fe_2As[45,47]	tetragonal	a = 363.4	
	P4/nmm	c = 598.5	
FeAs[46,47]	orthorhombisch	a = 602.8	
	Pnma	b = 543.4	
		c = 337.3	

3.5. Das System Cobalt-Phosphor

CoP_2[49]	monoklin	a = 561.0	
		b = 559.1	β = 116.8°
		c = 564.3	
CoP_3[50]	kubisch	a = 770.7	
CoP_4[51]	kubisch	a = 771.1	
Co_2P[52]	orthorhombisch		
	mit 20% P	a = 663.8	
		b = 567.0	
		c = 352.0	
	mit 22% P	a = 668.2	
		b = 575.1	
		c = 353.5	

3.6. Das System Nickel-Phosphor

Ni_5P_2[53]	hexagonal	a = 1322.0	
		c = 2463.2	
Ni_5P_4[54]	hexagonal	a = 678.9	
		c = 1098.6	
NiP[54]	orthorhombisch	a = 605.0	
	Pbca	b = 488.1	
		c = 689.0	
$Ni_{2.55}P$[54]	trigonal	a = 660.8	
	P3 oder $P\bar{3}$	c = 2463.4	

NiP_2 [55]	monoklin	a = 636.6	
		b = 561.5	β = 126.2°
		c = 607.2	
Ni_7P_3 [56]	kubisch	a = 864	
Ni_2P [56]	hexagonal	a = 586	
		c = 337	
NiP_2 [57]	(Hochdruckphase) kubisch	a = 547.1	
$Ni_{12}P_5$ [58,59]	tetragonal	a = 864.6	
	I4/m	c = 507.0	
NiP_3 [59]	kubisch	a = 781.9	
	Im3 $CoAs_3$-Typ		
Ni_3P [60]	tetragonal	a = 895.4	
	$I\bar{4}$	c = 438.6	

3.7 Das System Nickel-Arsen

$Ni_{11}As_8$ [61]	tetragonal	a = 686.7	
	$P4_12_12_1$	c = 2180.0	
$NiAs_2$ [62,63]	orthorhombisch	a = 577.0	
	Pbca	b = 583.8	
		c = 1141.9	
$NiAs_2$ [64]	kubisch	a = 577	
$NiAs_2$ [65,66]	orthorhombisch	a = 478	
	Pnnm	b = 578	
		c = 353	
Ni_2As [67]			
$NiAs_2$ [65,68]	orthorhombisch	a = 575.3	
	Pbca	b = 579.9	
		c = 1140.7	

$NiAs$[69,70]	hexagonal	a = 360.9
	$P6_3/mmc$	c = 501.9
$Ni_{11}As_8$[71]	tetragonal	a = 685
	$P4_12_12_1$	c = 2175
$NiAs_2$[72]	orthorhombisch	a = 475.9
	Pnmm	b = 579.7
		c = 353.9
Ni_5As_2[73]	hexagonal	a = 681.5
	$P6_322$	c = 1249.8
Ni_5As_2[73]	hexagonal	a = 670
		c = 1241
γ-NiAs[73]	($Ni_{5-x}As_2$, 0.23 x 0.27)	
$NiAs_3$[74]	kubisch	a = 828
	Im3 $CoAs_3$-Typ	

3.8. Das System Ruthenium-Phosphor

RuP_2[75,76]	orthorhombisch	a = 511.5
	Pnnm	b = 588.8
	Markasit-Typ	c = 287.0
RuP[75,76,42]	orthorhombisch	a = 552.0
	Pnma	b = 316.8
	MnP-Typ	c = 612.0
Ru_2P[75,76]	orthorhombisch	a = 590.2
	Pnma	b = 385.9
	$PbCl_2$-Typ	c = 689.6

3.9. Das System Ruthenium-Arsen

$RuAs_2$[77,78]	orthorhombisch	a = 541
	Pnnm	b = 617
	Markasit-Typ	c = 296

$RuAs$[77]	orthorhombisch	a = 570	
	Pnma	b = 325	
	MnP-Typ	c = 627	

3.10. Das System Rhodium-Phosphor

Rh_2P[79,80]	kubisch	a = 549.8	
	Fm3m Antifluorit-Typ		
RhP_2[80,55]	monoklin	a = 574.3	
	I2/a	b = 579.4	β= 112.9°
		c = 583.7	
RhP_3[76]	kubisch	a = 799.6	
	$CoAs_3$-Typ		
Rh_4P_3[81]	orthorhombisch	a = 1166.2	
	Pmna Fe_3C-Typ	b = 331.7	
		c = 999.4	

3.11. Das System Rhodium-Arsen

$RhAs$[77]	orthorhombisch	a = 562	
	Pmna MnP-Typ	b = 358	
		c = 600	
$RhAs_3$[77]	kubisch	a = 845.3	
	Im3 $CoAs_3$-Typ		
Rh_2As[77]	kubisch	a = 567.8	
	Fm3m Antifluorit-Typ		
Rh_2As[82]	(H.T.) orthorhombisch	a = 589	
	Pmna $PbCl_2$-Typ	b = 389	
		c = 732	
$RhAs_2$[82]	monoklin	a = 604.1	
	$P2_1/c$ RhP_2-Typ	b = 608.2	β= 114.3°
		c = 612.6	

3.12. Das System Osmium-Phosphor

OsP_2 [76]	orthorhombisch	a = 509.8	
	Pnnm	b = 589.8	
	Markasit-Typ	c = 291.8	

3.13. Das System Osmium-Arsen

$OsAs_2$ [77,78]	orthorhombisch	a = 540	
	Pnnm	b = 616	
	Markasit-Typ	c = 300	

3.14. Das System Iridium-Phosphor

IrP_2 [55]	monoklin	a = 574.6	
		b = 579.1	β = 111.6°
		c = 585.1	
$IrP_{0.52}$ [83]	kubisch Fm3m	a = 554.5	

3.15. Das System Iridium-Arsen

$IrAs_3$ [84]	tetragonal	a = 774.0	
	P4/mbm	c = 556.4	
$IrAs_2$ [85]	kubisch	a = 846	
$IrAs_2$ [82]	monoklin	a = 606.0	
		b = 607.1	β = 113.3°
		c = 615.8	

3.16. Das System Platin-Phosphor

PtP_2 [86]	kubisch Pyrit-Typ	a = 568.3	
Pt_5P_2 [87]	monoklin	a = 1076.4	
	C2/c	b = 538.5	β = 99.2°
		c = 743.8	

4. AB_2X_2-Verbindungen mit modifizierter $ThCr_2Si_2$-Struktur

4.1. Darstellung und Eigenschaften

Mit Fe, Co, Ru, Rh oder Ir als Übergangsmetallkomponente konnten zahlreiche neue ternäre Kalium- und Rubidiumpnictide des Formeltyps AB_2X_2 dargestellt werden (Tab.1). Zur Synthese wurden die Elemente in Korundtiegeln unter Argon ca. 48 Stunden bei Temperaturen um 850°C umgesetzt. Röntgenreine Präparate entstanden häufig nur mit einem Alkali- und in manchen Fällen mit einem zusätzlichen Phosphor- (Arsen-) Überschuß (Einwaage im Atomverhältnis 2:1:2). So wurde die Bildung binärer Übergangsmetallpnictide unterdrückt und die Umsetzung des d-Metalls wahrscheinlich durch die entstehende Alkalimetallschmelze "katalysiert".

Konnte zur Darstellung der röntgenhomogenen Verbindung das Elementgemenge im Atomverhältnis 1:2:2 eingewogen werden, so entsprachen die Analysenwerte der Einwaage. Bei einem Überschuß an A- und X-Element ergaben sich Abweichungen, da das überschüssige Alkalimetall offenbar nicht vollständig abdampfte und das überschüssige X-Element nicht völlig vom Tiegelmaterial aufgenommen wurde.

Die Verbindungen fielen als dunkelgraue bis schwarze, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver an, die unter dem Mikroskop zum Teil metallisch glänzten und deren Kristalle bei mechanischer Belastung graphitähnlich verschmierten.

4.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiagramme der neuen ternären Alkalipnictide mit Fe, Co, Ru, Rh und Ir zeigen ein Reflexmuster, das für Verbindungen des modifizierten $ThCr_2Si_2$-Typs mit großem c/a-Verhältnis charakteristisch ist. Ihre Gitterkonstanten und die in ihnen vorliegenden B-B-Abstände sind in Tab.1 gemeinsam mit denen bereits bekannter ternärer Alkalipnictide aufgeführt, die ebenfalls in der Raumgruppe I4/mmm kristallisieren.

Tab.1

Verbindung	a pm	c pm	c/a	d_{B-B} pm
KRh_2P_2 [11]	388.4	1298.6	3.34	274.6
$RbRh_2P_2$	390.4(2)	1371.7(16)	3.51	276.1
KRh_2As_2 [11]	398.7	1326.7	3.33	281.9
$RbRh_2As_2$	399.4(1)	1393.7(6)	3.49	282.4
KFe_2P_2	380.8(1)	1297.2(5)	3.41	269.3
KFe_2As_2 [11]	384.2	1386.1	3.61	271.7
$RbFe_2As_2$	388.8(2)	1453.4(7)	3.74	274.9
KRu_2P_2	402.2(2)	1239.6(9)	3.08	284.4
$RbRu_2P_2$	402.6(2)	1310.1(11)	3.25	284.7
KRu_2As_2	403.5(1)	1311.8(10)	3.25	285.3
$RbRu_2As_2$	402.4(1)	1398.1(10)	3.47	284.5
KCo_2P_2	370.4(3)	1319.0(18)	3.56	261.9
$RbCo_2P_2$	372.7(1)	1381.2(10)	3.71	263.5
KCo_2As_2 [11]	379.4	1357.0	3.58	268.3
$RbCo_2As_2$ [15]	383.3(2)	1426.9(8)	3.72	271.0
KIr_2P_2	392.2(1)	1300.7(4)	3.32	277.3
$RbIr_2P_2$	392.4(1)	1358.3(7)	3.46	277.5
KIr_2As_2	400.7(1)	1331.1(5)	3.32	283.3
$RbIr_2As_2$	400.6(1)	1390.2(3)	3.47	283.3
$LiCu_2P_2$ [88]	388.7	955.4	2.46	274.9
$NaCu_2P_2$ [89]	400.7	956.6	2.39	283.3

Die Strichdiagramme der neuen Verbindungen sind in Abb.1 denen der von ROZSA[11] beschriebenen Kaliumarsenide KFe_2As_2 und KRh_2As_2 gegenübergestellt, an denen eine vollständige Strukturbestimmung an Einkristallen hatte durchgeführt werden können. Die Isotypie der Verbindungen untereinander ist deutlich zu erkennen und belegt die Zuordnung der neuen Verbindungen zu dieser Variante des $ThCr_2Si_2$-Typs.

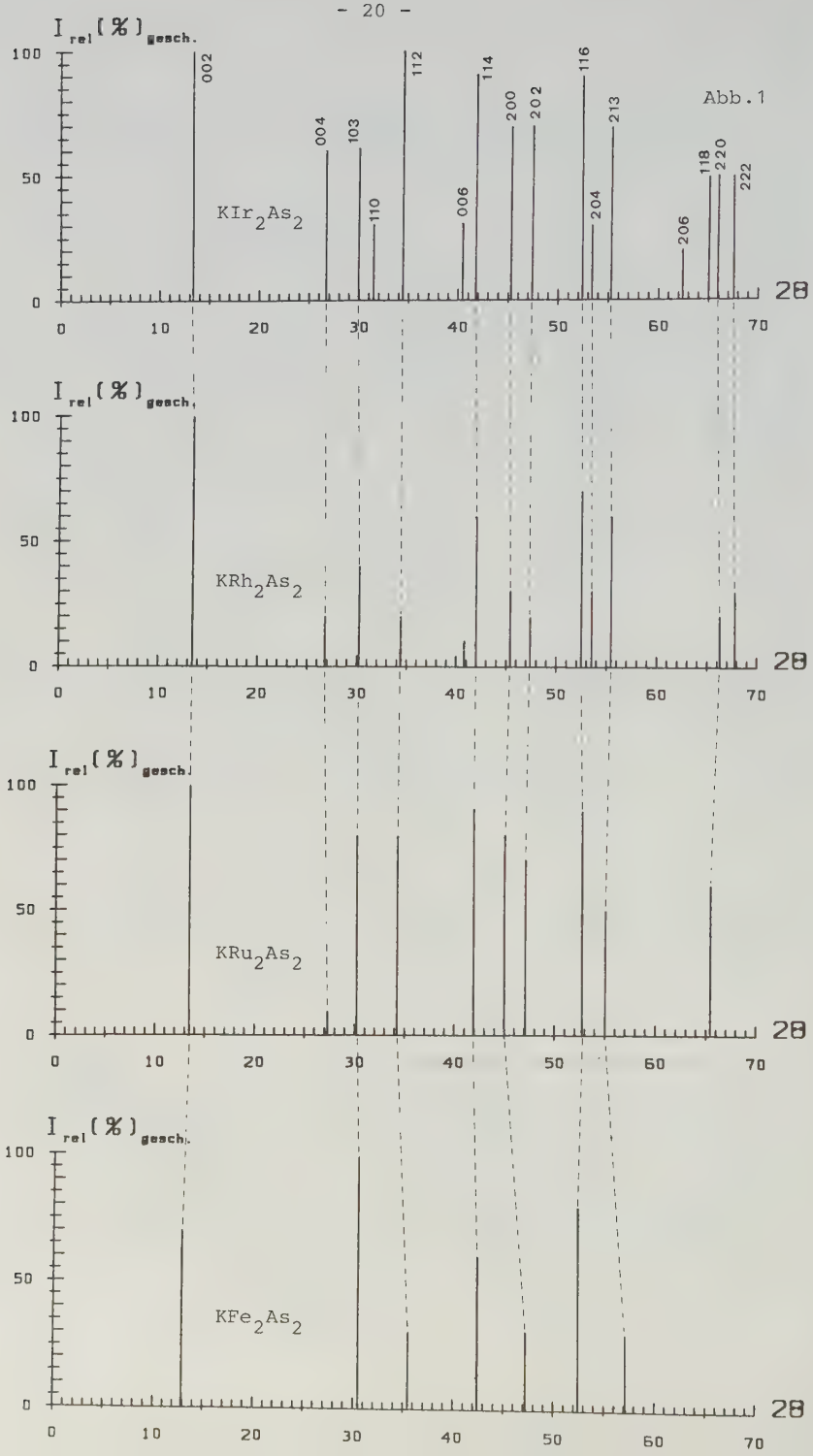
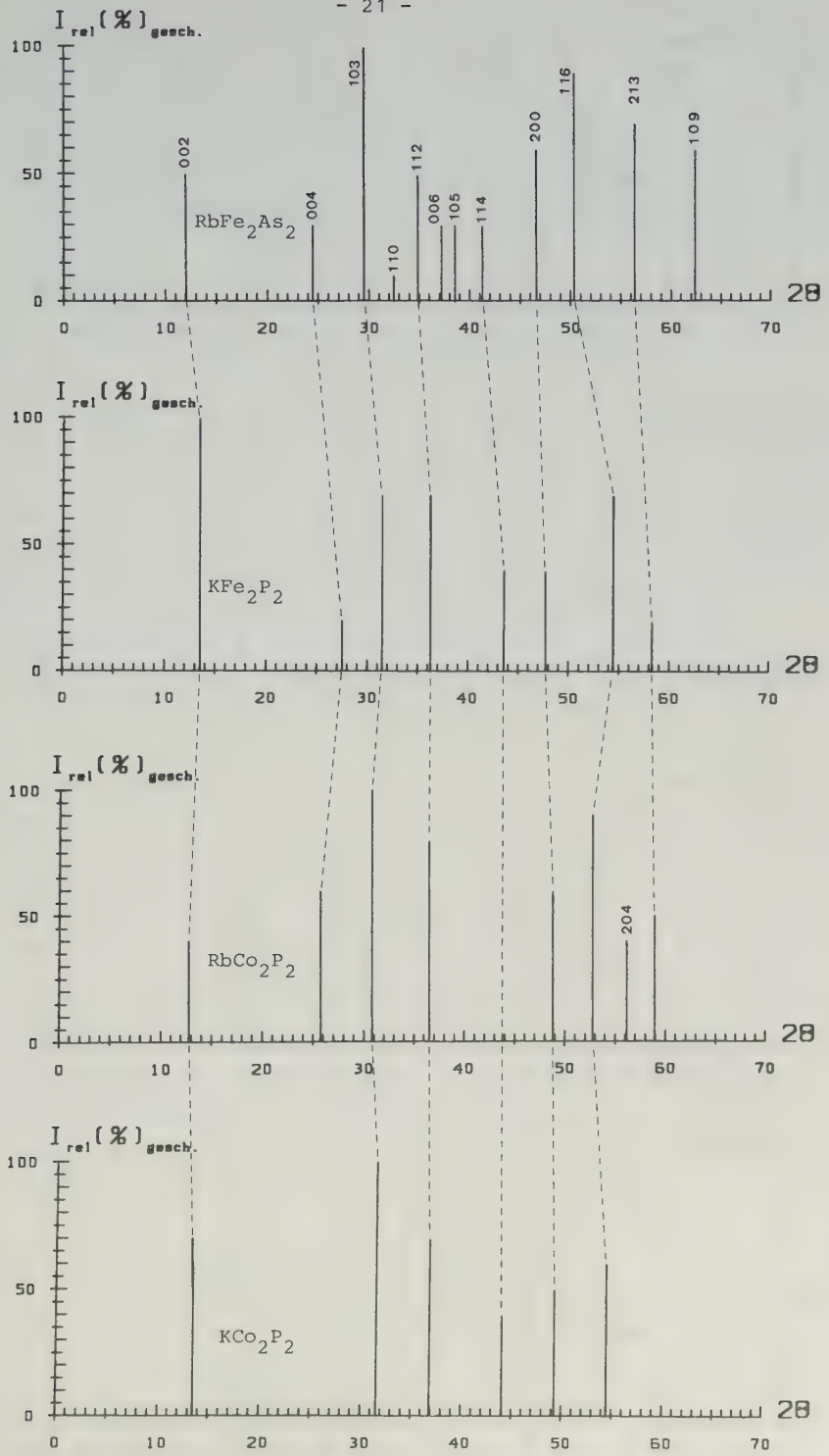
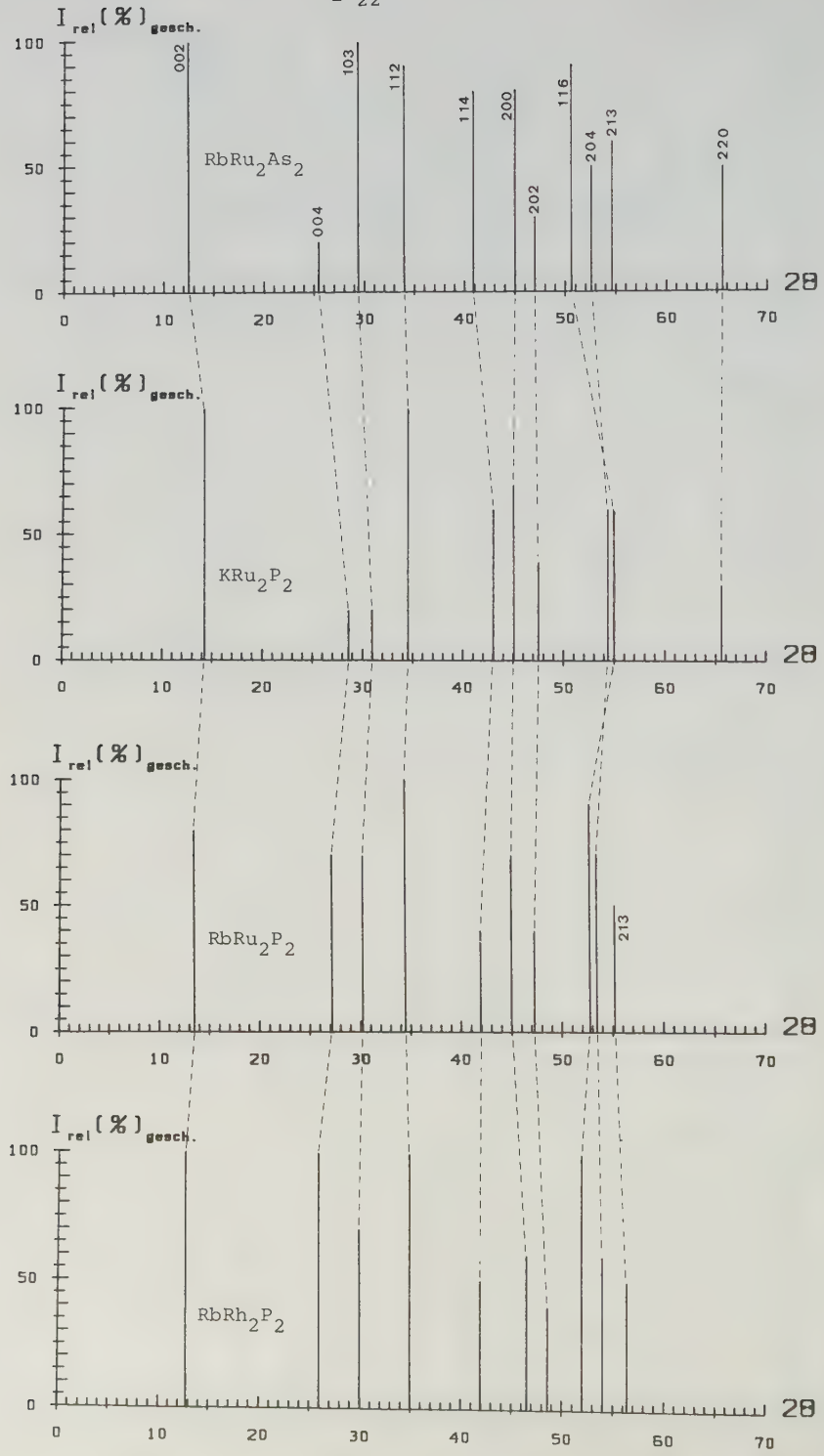
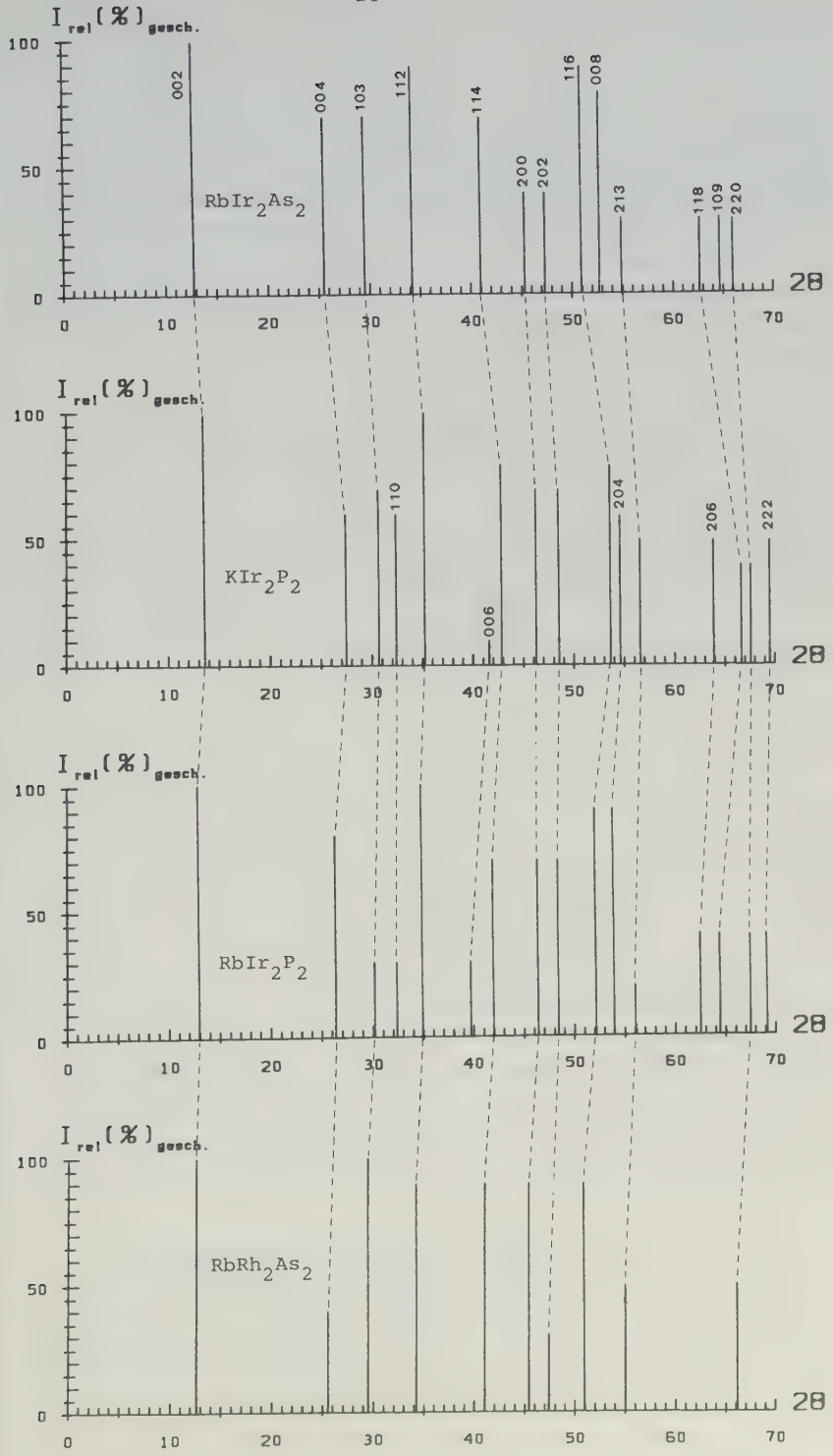


Abb.1
I_{rel} (%) gesch.
100
50
0
002
004
103
110
112
006
114
200
202
116
204
213
206
118
220
222
KIr_2As_2
2θ
0
10
20
30
40
50
60
70
KRh_2As_2
KRu_2As_2
KFe_2As_2


I rel (%) gesch.
100
50
0
002
004
103
110
112
006
105
114
200
116
213
109
RbFe2As2
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ
I rel (%) gesch.
KFe2P2
I rel (%) gesch.
204
RbCo2P2
I rel (%) gesch.
KCo2P2


I rel (%) gesch.
100
50
0
002
004
103
112
114
200
202
116
204
213
220
RbRu2As2
28
0
10
20
30
40
50
60
70
I rel (%) gesch.
KRu2P2
RbRu2P2
213
RbRh2P2


I rel (%) gesch.
100
50
0
002
004
103
112
114
200
202
116
008
213
118
109
220
RbIr2As2
28
0
10
20
30
40
50
60
70
I rel (%) gesch.
100
50
0
110
006
204
206
222
KIr2P2
28
0
10
20
30
40
50
60
70
I rel (%) gesch.
100
50
0
RbIr2P2
28
0
10
20
30
40
50
60
70
I rel (%) gesch.
100
50
0
RbRh2As2
28
0
10
20
30
40
50
60
70

4.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Mit den schweren Alkalimetallen Kalium und Rubidium werden AB_2X_2-Verbindungen (B=Fe,Co,Ru,Rh,Ir) mit modifizierter $ThCr_2Si_2$- Struktur ausgebildet, welche sich als Schichtstrukturen beschreiben lassen (Abb.2). KLÜFERS[18] charakterisiert diesen Strukturtyp erstmals bei der Strukturbeschreibung des ternären Erdalkaliphosphids $BaZn_2P_2$ und bezeichnet ihn auch als anti-U_2N_2Sb-Typ.

Über gemeinsame Kanten miteinander verknüpfte BX_4-Tetraeder bilden Schichten, zwischen denen jeweils eine Schicht aus Atomen des A-Elements liegt.
Die innerhalb der BX-Schicht gefundenen B-B-Abstände (Tab.1), welche die Atomabstände im jeweiligen Metall nur um ca. 5% übersteigen, und die B-X-Abstände (Tab.2), die im Bereich kovalenter Bindungslängen liegen, sprechen für starke Bindungsbeziehungen zwischen den Elementen der Tetraederschicht.

Tab.2

Verbindung	d_{B-B}	d_{B-X}	d_{X-X} [pm]
KFe_2As_2	271.7	238.9	408.9
KRh_2As_2	281.9	242.4	387.4
$LiCu_2P_2$	274.9	235	214
$NaCu_2P_2$	283.3	238.2	217.4

Zwischen den BX-Schichten treten in dieser Variante des $ThCr_2Si_2$-Typs mit großem c/a-Verhältnis X-X-Abstände auf, die nur für geringe Bindungswechselwirkung sprechen. Der Zusammenhalt der BX_4-Tetraederschichten untereinander dürfte in diesen Verbindungen hauptsächlich durch Anziehungskräfte zwischen dem A- und dem X-Element gewährleistet sein, was die graphitartige Verschmierbarkeit der Substanzen erklärt.

Der große Abstand zwischen den BX-Schichten unterscheidet die hier vorliegenden Verbindungen von den im eigentlichen $ThCr_2Si_2$-Typ kristallisierenden ternären Kupferphosphiden des Lithiums und Natriums, bei denen die BX-Schichten so weit zusammengerückt sind, daß parallel [001] P_2-Hanteln gebildet werden (Tab.2).

In diesen Verbindungen wird bei Ersatz des Lithiums durch Natrium die Elementarzelle als Folge des größeren Raumbedarfs des A-Elements bei annähernd unveränderter c-Gitterkonstante in a-Richtung

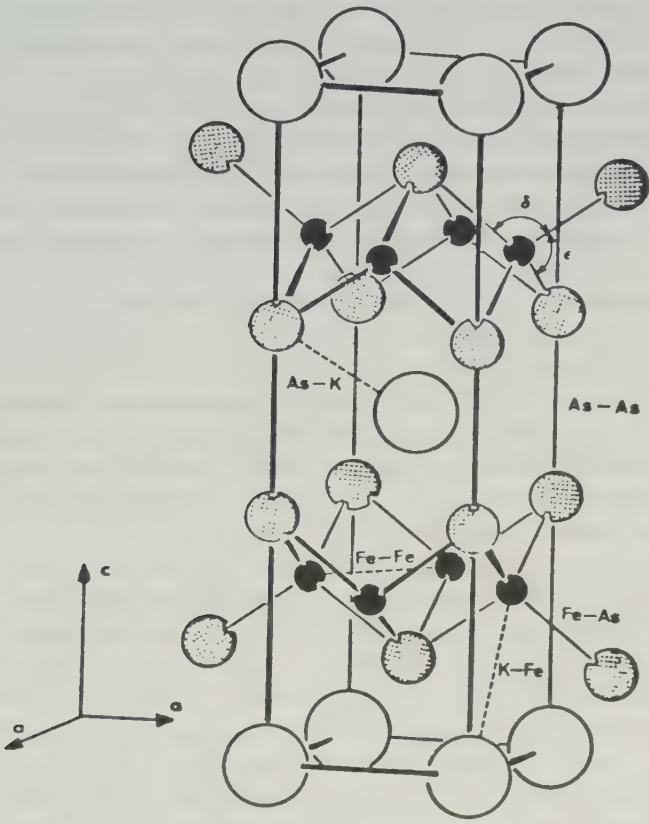


Abb.2 Elementarzelle von KFe_2As_2
(Fe: kleine Kreise; As: mittelgroße Kreise,
K: große Kreise)

ausgedehnt, wodurch die charakteristischen P_2-Hanteln erhalten bleiben. Für $NaCu_2P_2$ ergeben sich, verglichen mit $LiCu_2P_2$, größere Cu-Cu-Abstände und stärker verzerrte Tetraederwinkel, d.h. flachere CuP_4-Tetraederschichten.[89]

Bei den ternären Phosphiden und Arseniden schwerer Alkalimetalle mit Fe, Co, Ru, Rh und Ir dagegen, deren Elementarzellen durch große c/a-Verhältnisse gekennzeichnet sind, ist die gegenläufige Tendenz festzustellen. Der Einbau von Rubidium an Stelle von Kalium führt zu einer starken Aufweitung der Elementarzelle in c-Richtung bei fast gleichbleibender a-Gitterachse, was eine weitere Vergrößerung des c/a-Verhältnisses zur Folge hat (Tab.1). Die dabei gefundenen nahezu konstanten B-B-Abstände sprechen für eine nur geringe Beeinflussung der Bindungsverhältnisse in den BX_4-Tetraederschichten durch den Austausch des A-Elements.

Die Ursache für die starke Auftrennung der BX-Schichten liegt zum einen sicherlich im großen Raumbedarf der schweren Alkaliatome. Seine Kompensierung durch weitere Aufweitung der Zelle in a-Richtung würde eine beträchtliche Vergrößerung der B-B-Abstände mit sich bringen und zu einer empfindlichen Störung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Tetraederschichten führen, während eine Aufweitung der Zelle in c-Richtung die Stabilität der BX-Schichten offenbar kaum beeinträchtigt.

Neben der Größe des schweren Alkalielements ist auch seine Elektronendonorwirkung von Bedeutung, da sie den auf der Anziehung zwischen A- und X-Atomen beruhenden Zusammenhalt der BX-Schichten untereinander beeinflußt. Das "einwertige" Alkalimetall zieht die X-Atome der BX-Schichten vermutlich weniger stark an sich heran, als andere mehrwertige Donorelemente es vermögen. So sind die c/a-Verhältnisse in den ternären Bariumpnictiden gleicher Struktur trotz des größeren Volumeninkrements des Bariums kleiner als in den entsprechenden Kaliumverbindungen (c/a-Verhältnis in $BaRu_2P_2$[90]: 2.994, in $BaRu_2As_2$[90]: 2.947, in $BaFe_2P_2$[91]: 3.24).

Schließlich dürfte auch die Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit eine Rolle spielen. Das ist für ANi_2P_2-Verbindungen mit $ThCr_2Si_2$-Struktur diskutiert worden, bei denen die Variation des A-Elements nur mit einer geringen Veränderung des Raumbedarfs

verbunden ist, aber einen Einfluß auf die Zahl der Valenzelektronen hat.
MEWIS[92] findet in $CaNi_2P_2$ einen P-P-Abstand in z-Richtung von 229.7 pm, also eine P_2-Hantel, so daß sich die Verbindung mit der Formel $Ca^{2+}Ni^{+}Ni^{+}(P_2)^{4-}$ beschreiben läßt. Auch für $EuNi_2P_2$[93] ist entsprechend der Formel $Eu^{2+}Ni^{+}Ni^{+}(P_2)^{4-}$ eine P_2-Hantel zu erwarten. JEITSCHKO[93] erklärt den in $EuNi_2P_2$ beobachteten vergrößerten P-P-Abstand von 237 pm damit, daß neben den bindenden jetzt auch antibindende P-P-Orbitale partiell aufgefüllt werden, da Europium, wie Messungen des Mößbauer-Effektes zeigen, in dieser Verbindung eine "Wertigkeit" zwischen zwei und drei aufweist. In $CeNi_2P_2$[93] ist dem Cer nach Volumeninkrementen beurteilt eine "Wertigkeit" zwischen drei und vier zuzuschreiben. Die Verbindung zeigt einen im Vergleich zu den anderen Bindungslängen überproportionalen Anstieg des P-P-Abstandes gegenüber der Europiumverbindung. Dies führt JEITSCHKO zu der Vermutung, daß das zusätzliche Valenzelektron der Cerverbindung erneut ein antibindendes P-P-Orbital besetzt.

Übertragen auf die Verhältnisse in den ternären Pnictiden schwerer Alkalimetalle mit Fe, Co, Ru, Rh und Ir bedeutet dies, daß bei Annahme einer "Zweiwertigkeit" des Übergangsmetalls, z.B. entsprechend der Formulierung $K^{+}Fe^{2+}Fe^{2+}(As_2)^{5-}$, den beiden X-Atomen der Formeleinheit mehr als die vier Elektronen zur Verfügung stehen, die zur Ausbildung einer X_2-Hantel erforderlich sind. Damit ist also auch aufgrund der Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit die Ausbildung von X_2-Hanteln in diesen Verbindungen nicht zu erwarten.

Bei der Beschreibung der im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Verbindung $BaZn_2P_2$ vergleicht KLÜFERS[18] die gefundenen X-X- und A-X-Abstände mit denen in AB_2X_2-Verbindungen des $CaAl_2Si_2$- und des $ThCr_2Si_2$-Typs. Die Abstandsbetrachtungen lassen darauf schließen, daß der Ausgleich der anziehenden Kräfte zwischen dem A- und dem X-Element durch die Abstoßung zwischen den in z-Richtung übereinanderliegenden X-Atomen die Struktur von $BaZn_2P_2$ bestimmt. Diese Überlegungen lassen sich auf die hier beschriebenen ternären Alkalipnictide übertragen und erklären ihre ausgeprägte Schichtstruktur.

5. A_2BX_2-Verbindungen mit BX_2-Kettenstruktur

5.1. Darstellung und Eigenschaften

Mit Ni und Pt als Übergangsmetallkomponente konnten die neuen ternären Alkalipnictide K_2NiP_2, K_2NiAs_2, Rb_2NiP_2, Rb_2NiAs_2 und Rb_2PtP_2 dargestellt werden. Ihre Synthese gelang unter folgenden Bedingungen: Die der Formel entsprechenden Elementgemenge wurden in Korundtiegel eingewogen und nach einer 24-stündigen Vorreaktion bei 500°C zwei bis drei Tage bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C umgesetzt.

Die Reaktionsprodukte fielen als metallisch glänzende, im Fall der Nickelverbindungen kupferrote, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen an. Ihre Kristalle zeigten einen charakteristischen faserigen Habitus und zerfielen bei leichtem Druck mit der Präpariernadel in eine Vielzahl von Büscheln dünner, langgestreckter Nadeln.

Nach längerem Stehen unter Paraffinöl verloren die Kristalle ihren metallischen Glanz, dunkelten nach und konnten auch im Exsikkator nur wenige Tage ohne sichtbare Veränderung ihrer Oberfläche aufbewahrt werden.

Die Analysenergebnisse bestätigen die der Einwaage entsprechende Zusammensetzung A_2BX_2 der Verbindungen (Tab.3).

Tab.3: Analysenergebnisse (in Gew.%)

Verbindung	A		B		X	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
K_2NiAs_2	27.3	28.4	20.5	19.2	52.3	50.9
Rb_2NiAs_2	45.0	46.2	15.5	15.0	39.5	38.1
K_2NiP_2	39.3	37.9	29.5	29.6	31.2	32.1
Rb_2NiP_2	58.6	59.1	20.1	20.1	21.2	20.7
Rb_2PtP_2	39.9	41.8	45.6	43.6	14.5	14.5

5.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulveraufnahmen der neuen Verbindungen zeigen alle das für den K_2PdP_2-Typ charakteristische Reflexmuster und konnten entsprechend den bekannten Substanzen K_2PdAs_2 [12], K_2PdP_2, K_2PtAs_2 [13], Rb_2PdAs_2, Rb_2PdP_2 und Rb_2PtAs_2 [15] indiziert werden. Tab.4 enthält die Gitterkonstanten der neuen in der Raumgruppe Cmcm kristallisierenden Verbindungen.

Tab.4

Verbindung	a	b	c [pm]
K_2NiP_2	645.4(4)	1371.6(9)	560.2(5)
Rb_2NiP_2	670.2(5)	1401.4(11)	579.8(5)
K_2NiAs_2	663.2(2)	1389.4(4)	578.0(2)
Rb_2NiAs_2	690.6(3)	1414.3(7)	597.6(4)
Rb_2PtP_2	657.0(6)	1420.6(9)	615.2(3)

In Tab.5 sind die daraus errechneten röntgenographischen Dichten im Vergleich mit den gemessenen pyknometrischen Dichten der Substanzen aufgeführt.

Tab.5: Dichtewerte

Verbindung	D_S^{25}	$D_{rö}$ [gcm^{-3}]	Z
Rb_2NiP_2	3.55	3.56	4
K_2NiAs_2	3.55	3.58	4
K_2NiP_2	2.74	2.66	4
Rb_2NiAs_2	4.32	4.38	4
Rb_2PtP_2	4.95	5.03	4

Abb.3 stellt die Strichdiagramme der neuen Verbindungen denen der hinsichtlich ihrer Struktur vollständig aufgeklärten Verbindungen K_2PdAs_2 [12] und Rb_2PtAs_2 [15] gegenüber und zeigt die Isotypie aller Verbindungen untereinander.

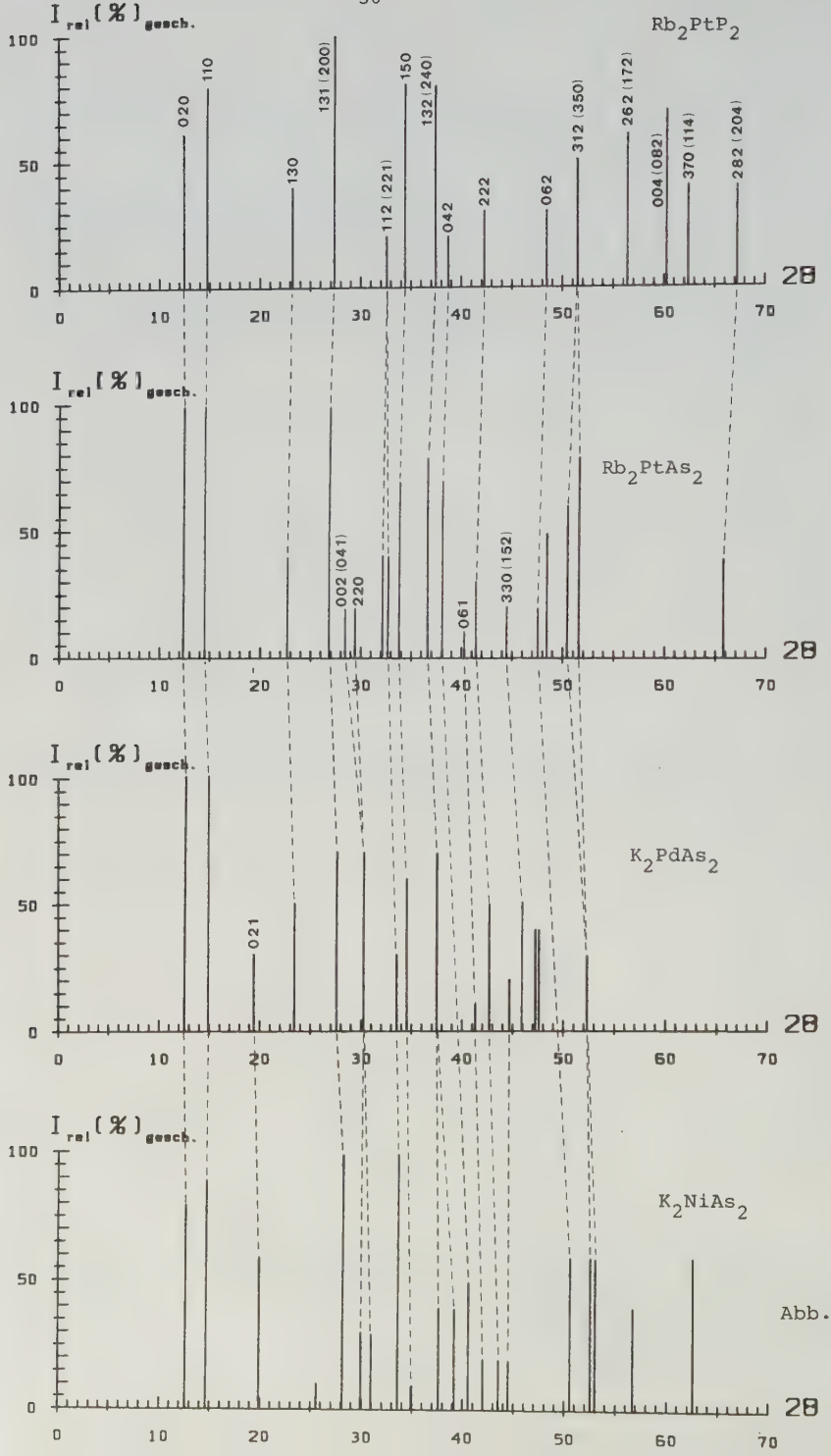
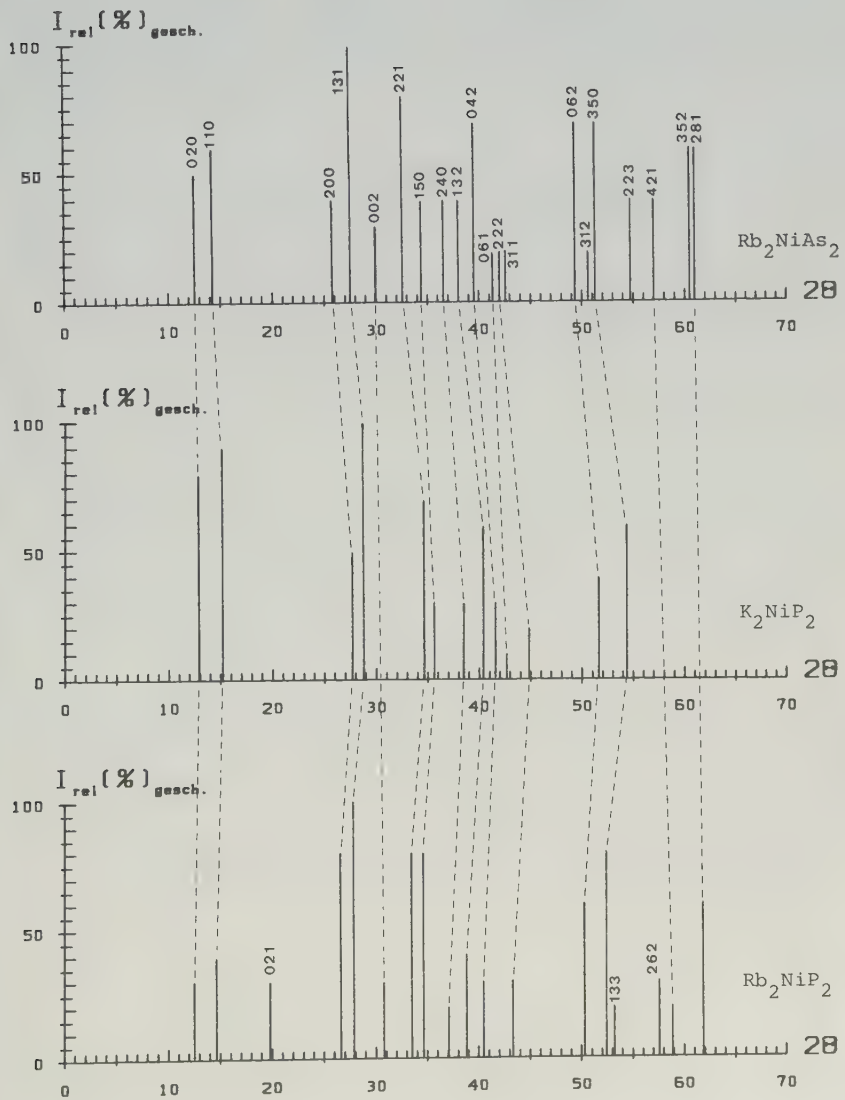

I_{rel} (%) gesch.
Rb_2PtP_2
020
110
130
131 (200)
112 (221)
150
132 (240)
042
222
062
312 (350)
262 (172)
004 (082)
370 (114)
282 (204)
2θ
I_{rel} (%) gesch.
Rb_2PtAs_2
002 (041)
220
061
330 (152)
2θ
I_{rel} (%) gesch.
K_2PdAs_2
021
2θ
I_{rel} (%) gesch.
K_2NiAs_2
2θ

Abb.3

Abb.3 (Fortsetzung): Strichdiagramme (Cu-K_α-Strahlung)



5.3. Magnetische Messungen an K_2NiP_2

An K_2NiP_2 wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit flüssigem Helium als Kühlmittel durchgeführt. Im Temperaturbereich von 10 bis 298 K wurde diamagnetisches Verhalten gefunden, die korrigierten χ_{Mol}-Werte sind weitgehend temperaturunabhängig.

Eine beobachtete schwache Feldabhängigkeit der Suszeptibilität sowie der geringe Paramagnetismus sind wahrscheinlich auf ferromagnetische und paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen, die aufgrund der Präparationsweise in die Substanz gelangt sind. Rechnerisch läßt sich der ferromagnetische Anteil durch Extrapolation der Magnetisierung gegen hohe Feldstärken eliminieren, da sich dann die Magnetisierung der ferromagnetischen Spuren in Sättigung befindet.

Der geringe Paramagnetismus und seine Temperaturabhängigkeit können auch mit der Beteiligung angeregter Zustände zusammenhängen, wie BRONGER[94] es an den entsprechenden eng verwandten Alkalichalkogeniden (siehe Kap.6) des Formeltyps $A_2B_3X_4$ diskutiert. Abb.4 und Abb.5 zeigen für die Messungen an K_2NiP_2 und $K_2Ni_3S_4$ die Auftragungen von χ^{-1} gegen die Temperatur.

Früher durchgeführte Messungen an Rb_2PdP_2 im Temperaturbereich von 73 bis 298 K ergaben ebenfalls ein diamagnetisches Verhalten der Substanz, das somit für die Verbindungen des K_2PdP_2-Typs charakteristisch zu sein scheint. Der gefundene Diamagnetismus steht in Einklang mit einer d^8-Konfiguration am Übergangsmetallatom in einem quadratischen Ligandenfeld aus Phosphor- bzw. Arsenatomen.

K_2NiP_2

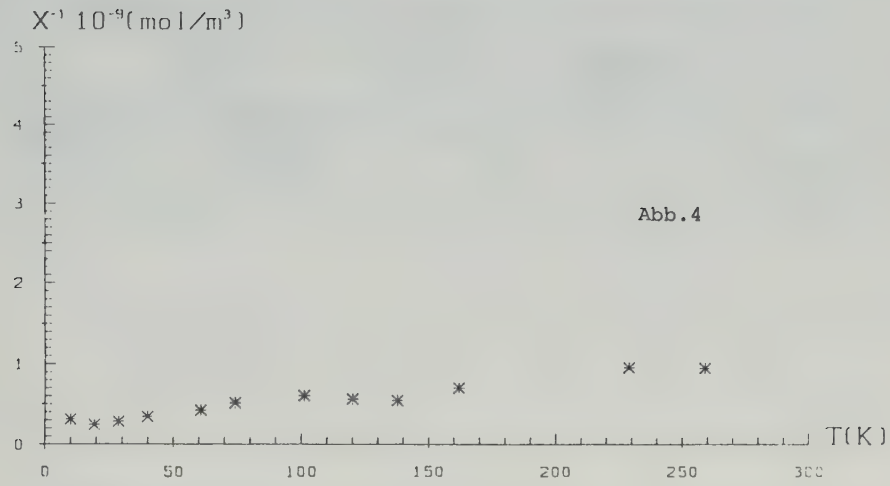


Abb.4

$K_2Ni_3S_4$

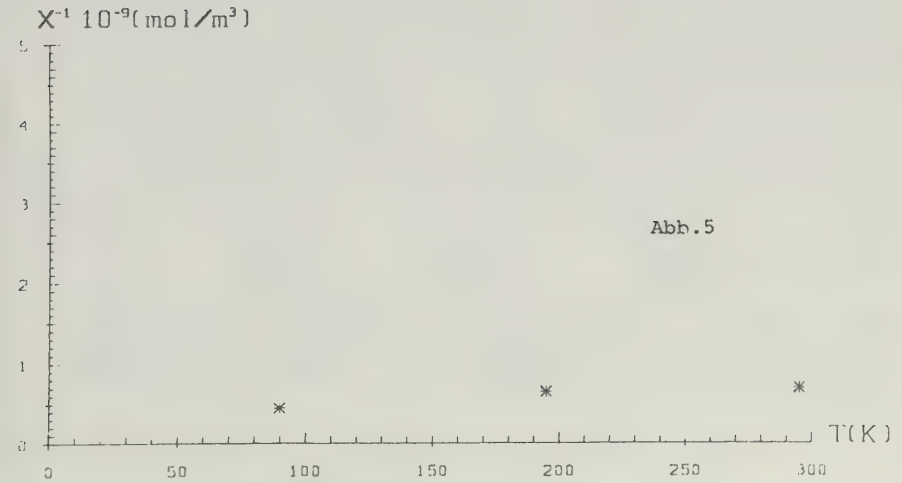


Abb.5

5.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die K_2PdP_2-Struktur ist röntgenographisch durch Intensitätsmessungen an Einkristallen der Verbindungen K_2PdAs_2[12], K_2PdP_2[13] und Rb_2PtAs_2[15] vollständig aufgeklärt.
Wie Abb.6 zeigt, ist sie durch die Ausbildung kovalent gebundener BX_2-Zickzackketten charakterisiert, welche in sechseckigen Alkaliatomkanälen verlaufen. Im BX_2-Kettenverband ist jedes B-Atom an zwei voneinander "isolierte" Arsenhanteln gebunden und somit rechteckig planar von Arsenatomen koordiniert.

Die Alkaliatome bilden senkrecht zur c-Achse der Elementarzelle in z = 1/4 und z = 3/4 Netze aus planaren Sechsecken, die in b-Richtung gedehnt sind. Diese Netze sind in [010]-Richtung so gegeneinander versetzt, daß aufeinanderfolgende X_2-Paare der BX_2-Zickzackkette stets in der Mitte der Alkalisechsecke liegen.

Die Verbindungen des K_2PdP_2-Typs sind eng mit zuerst von SCHÄFER[14] (siehe auch MATTHES und MUES[107,108]) gefundenen ternären Verbindungen des Na_2CuAs-Typs verwandt. Für sie ist das Auftreten von B-X-B-X-Zickzackketten typisch, in denen die B-Atome linear mit jeweils zwei X-Atomen verbunden sind. Im K_2PdP_2-Typ ist jedes "X-Brückenatom" durch eine P_2- bzw. As_2-Hantel ersetzt (Abb.7).

Die "anionische" BX-Teilstruktur von Na_2CuAs läßt sich nach SCHÄFER verstehen, wenn man die Verbindungen extrem ionisch, z.B. nach $Na_2CuAs - 2Na^+[CuAs]^{2-}$, formuliert, wodurch ein anionischer Teilverband erhalten wird, der isoster und isostrukturell mit HgO bzw. der roten HgS-Modifikation ist. Polarisiert man die A- und B-Komponente der Formel auf das elektronegativste Element (As) hin, so erhält es die Oxidationsstufe -3 und entspricht damit einem Halogenid-Ion. Diese Betrachtungsweise ermöglicht den Vergleich mit der Struktur von AuI, in der ebenfalls BX-Zickzackketten auftreten.

Auch die K_2PdP_2-Struktur ist unter bestimmten Voraussetzungen in das erweiterte ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept ($2A^+$ ermöglichen die $[BX_2]^{2-}_{\infty}$-Kettenstruktur) einzuordnen.

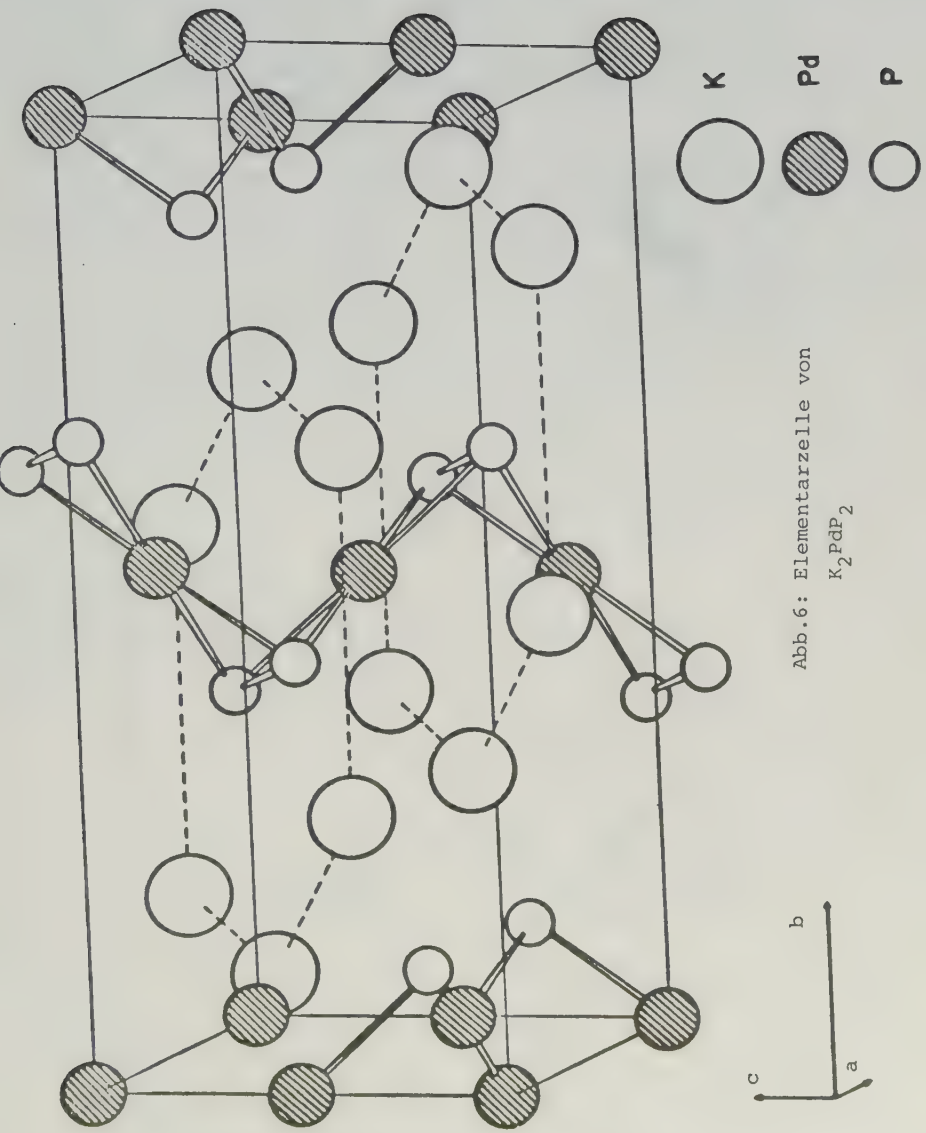
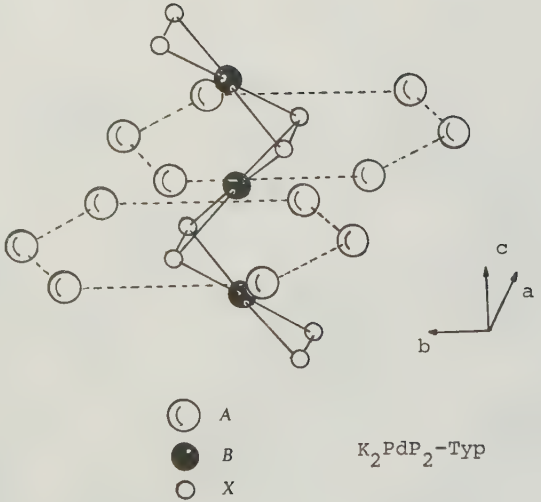
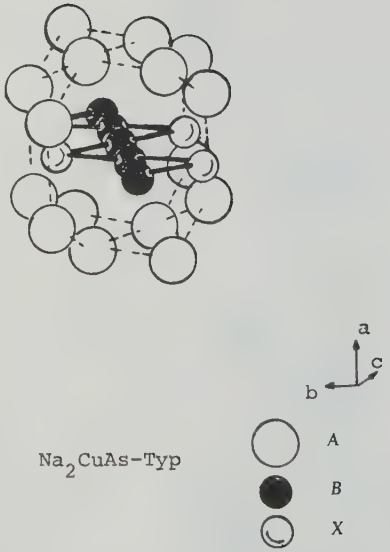


Abb.6: Elementarzelle von K_2PdP_2



K_2PdP_2-Typ



Na_2CuAs-Typ

Abb.7: Ausschnitte aus den Strukturen von K_2PdP_2 (links) und von Na_2CuAs (rechts)

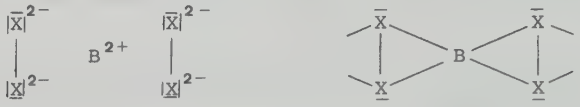
Der jeweils kürzeste in den Verbindungen des K_2PdP_2-Typs auftretende A-A-Atomabstand ist viel kürzer als die Summe der Atomradien (Tab.6). Dies spricht für eine positive Polarisierung des Alkali-

Tab.6: Schwerpunktabstände in den Kettenstrukturen sowie die Summen der ionischen, kovalenten und metallischen Radien (bezogen auf KZ=12) [pm]

	K_2PdP_2	ion.	met.	kov.
K-K	366	266	476	
Pd-Pd	295		274	
P-P	217			220
Pd-P	240			241
	K_2PdAs_2			
K-K	369	266	476	
Pd-Pd	301		274	
As-As	241			242
Pd-As	250			252
	Rb_2PtAs_2			
Rb-Rb	377	296	506	
Pt-Pt	312		276	
As-As	242			242
Pt-As	249			252

atoms und für eine damit verbundene partielle Elektronenübertragung von der A-Komponente auf das durch vorwiegend kovalente Bindung geprägte BX_2-Kettengerüst. In extrem ionischer Formulierung kann die A-Komponente somit als A^+-Kation aufgefaßt werden, das sein Elektron an den anionischen Teilverband abgibt.
Andererseits stehen der gefundene Diamagnetismus und die planare Viererkoordination gegenüber den X-Atomen in Einklang mit einer d^8-Konfiguration am Übergangsmetall. Unter der Voraussetzung der "Zweiwertigkeit" der B-Atome stehen jedem X-Atom als der elektronegativsten Komponente der Formeleinheit $A_2B(II)X_2$ unter Einbeziehung der beiden von den A-Atomen gelieferten Elektronen jeweils zwei Elektronen zur Verfügung.

Die X-Atome sollten sich nach dem ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept also wie Halogenatome verhalten und Paare bilden.



ionisch kovalent

Die gefundenen X-X-Abstände (Tab.6) sprechen tatsächlich für eine "echte" kovalente Bindung zwischen den Arsen- bzw. Phosphoratomen.

Der bei den Verbindungen des K_2PdP_2-Typs beobachtete farbige Metallglanz tritt auch bei zahlreichen anderen ternären intermetallischen Verbindungen mit Ni, Pd oder Pt als Übergangsmetallkomponente auf, z.B. in ternären Alkalichalkogeniden[94] oder ternären Alkali- und Erdalkalipnictiden mit "aufgefüllter" Zinkblendestruktur[10]. Er ist offenbar immer dann zu erwarten, wenn die vom A-Element "gelieferten" Elektronen nicht ausreichen, um die für den Bau der BX-Anionenstruktur erforderliche Valenzelektronenzahl zu erreichen und zusätzlich Elektronen vom Übergangsmetall zur Verfügung gestellt werden müssen.

Tab.7: B-B-Abstände in Verbindungen mit K_2PdP_2-Struktur verglichen mit der Summe der met. Radien[pm]

Verbindung	d_{B-B}	met.	d_{B-B}/ met.
K_2NiP_2	280	248	1.13
K_2NiAs_2	289	248	1.16
Rb_2NiP_2	290	248	1.17
Rb_2NiAs_2	299	248	1.20
K_2PdP_2	295	274	1.08
Rb_2PdP_2	303	274	1.10
K_2PdAs_2	301	274	1.10
Rb_2PdAs_2	310	274	1.13
K_2PtAs_2	305	276	1.10
Rb_2PtAs_2	312	276	1.13
Rb_2PtP_2	308	276	1.11

Die d-Metallatome sind in der K_2PdP_2-Struktur in z-Richtung übereinandergereiht und besitzen Abstände voneinander, die im Fall der Nickelverbindungen 13-20%, im Fall der Palladium- und Platinverbindungen 8-13% über dem Wert der Atomabstände im jeweiligen Metall liegen (Tab.7). Zwischen ihnen können somit schwache metallische Bindungskräfte erwartet werden.

Hinsichtlich der linearen Anordnung der planar vierfach mit X-Atomen koordinierten d-Metallatome mit d^8-Konfiguration erinnert der Bau der K_2PdP_2-Struktur an Kolumnarstrukturen von ebenfalls diamagnetischen Metallkomplexen. In ihnen sind die Zentralteilchen Ni(II),Pd(II) und Pt(II) von Ligandenatomen starker Komplexbildner oder von mehrzähnigen Liganden quadratisch planar umgeben. Auch die X_2-Hantel der K_2PdP_2-Struktur kann als Chelatligand aufgefaßt werden und besetzt zwei Koordinationsstellen am Zentralatom. Während die planaren BX_4-Einheiten in K_2PdP_2 über X_2-Hanteln miteinander verknüpft und gegeneinander gefaltet sind, liegen die ebenen Komplexe von Ni,Pd und Pt in den Kolumnarstrukturen geldrollenartig übereinandergestapelt vor. Abb.8 zeigt die Anordnung in Pt-dimethylglyoxim. Die Komplexeinheiten bilden Säulen, auf deren Achsen die Pt-Atome im Abstand von 323 pm aufgereiht sind.[95] In $Mg[Pt(CN)_4]\cdot 7H_2O$ und in $Ca[Pt(C_2O_4)_2]\cdot 4H_2O$ findet man Pt-Pt-Abstände von 313 bzw. 306 pm.[96] Die Kontakte der Platinatome sind

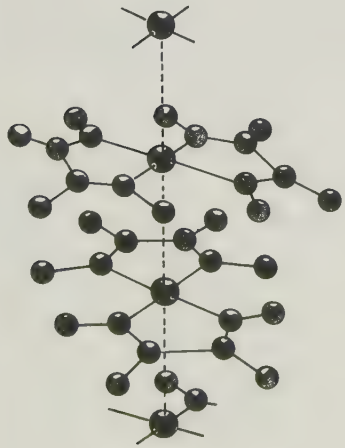


Abb.8: Struktur von Pt-dimethylglyoxim

damit denen in Platinverbindungen mit K_2PdP_2-Struktur vergleichbar, wo die Entfernungen zwischen 315 und 305 pm betragen. Einige Substanzen mit Kolumnarstruktur glänzen ebenfalls metallisch. So erhält man durch partielle Oxidation von $K_2[Pt(CN)_4]$ kupferglänzende Produkte der Zusammensetzung $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3}\ 2.5H_2O$ (X=Halogen) mit einem sehr kurzen Metall-Metall-Abstand von 286 pm.[97-99]

In den quadratisch planaren Ni(II)-,Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen werden dsp^2-Orbitale des Metalls zur Ligandenbindung betätigt, das p_z-Metallorbital ist in den isolierten Molekeln unbesetzt, der d_{3z^2-1}- Zustand doppelt besetzt. In einer Kolumnarstruktur können nun einfach besetzte ($3d_{z^2-1}$-p_z)-Hybride entstehen, die für Metall-Metall-Bindung zur Verfügung stehen. Die Wechselwirkung der sich in Stapelrichtung ausdehnenden Elektronenwolken der Zentralatome verursachen offenbar den Metallglanz und führen zu hohem elektrischem Leitvermögen in Richtung der Säulen. Verbindungen dieser Art bieten Anlaß zur Diskussion des eindimensional metallischen Zustands.[100,101]

6. Ternäre Pnictide und Sulfide schwerer Alkalimetalle mit Elementen der 8. Nebengruppe - ein Vergleich

Wie in den Kapiteln 4 und 5 gezeigt wurde, bilden die schweren Alkalimetalle Kalium und Rubidium mit Elementen der 8. Nebengruppe Phosphide und Arsenide unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur.
Lediglich mit Osmium entstehen bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen wahrscheinlich aufgrund der großen Stabilität binärer Osmiumphasen keine ternären Verbindungen.
Mit Fe, Co, Ru, Rh und Ir als B-Komponente bilden sich AB_2X_2-Verbindungen mit modifizierter $ThCr_2Si_2$-Struktur. Ist das B-Element jedoch ein Element der "Nickelgruppe" (Ni,Pd,Pt), so entstehen in der Regel A_2BX_2-Verbindungen mit K_2PdP_2-Struktur.

Fe	*Co*	*Ni*
1.27	1.25	1.24
Ru	*Rh*	*Pd*
1.33	1.34	1.37
Os	*Ir*	*Pt*
1.35	1.35	1.38

metallische Radien in Å (bezogen auf KZ=12)

Ein Vergleich der Metallradien der Elemente der 8. Nebengruppe zeigt nur geringe Radienunterschiede innerhalb der Triaden von links nach rechts oder zwischen den Elementen der 5. und 6. Periode. Ein unterschiedlicher Raumbedarf der d-Metallatome ist somit sehr wahrscheinlich nicht ausschlaggebend dafür, daß die K_2PdP_2-Struktur sich ausschließlich mit den Elementen der Nickelgruppe ausbildet, während sich die anderen Elemente der 8. Nebengruppe mit den gleichen Reaktionspartnern zu Verbindungen des modifizierten $ThCr_2Si_2$-Typs umsetzen.

Möglicherweise liegt aber eine Erklärung für die gefundene Systematik in der auch aus der Komplexchemie bekannten Tendenz von Ni(II), Pd(II) und Pt(II), planare Viererkoordinationen gegenüber dem X-Element zu bevorzugen.

Bezüglich der Koordination der B-Atome durch die X-Atome findet man eine interessante Parallele zwischen den Strukturen der ternären Pnictide und dem Aufbau der von BRONGER et al.[94,102-105] untersuchten ternären Sulfide:
Mit Fe und Co als B-Komponente findet BRONGER Verbindungen der Zusammensetzung $AFeS_2$ (A=K,Rb,Cs)[102] und $A_2Co_3S_4$ (A=Rb,Cs).[105] Darin besitzen die Eisen- und Cobaltatome eine tetraedrische Umgebung aus Schwefelatomen, und diese BX_4-Tetraeder sind über Kanten eindimensional unendlich zu Ketten (Abb.9) bzw. zweidimensional unendlich zu Schichten verknüpft (Abb.10). Analog bilden in den Pnictiden mit modifizierter $ThCr_2Si_2$-Struktur jeweils vier Phosphor- bzw. Arsenatome um jedes Eisen- oder Cobaltatom verzerrte Tetraeder, welche gemeinsame Kanten aufweisen und auch hier Schichten bilden.

Die Elemente der Nickelgruppe jedoch sind sowohl in den ternären Pnictiden als auch in den ternären Sulfiden rechteckig planar von X-Atomen umgeben, die ternären Sulfide sind nach BRONGER metallisch glänzende, oft farbige Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrie: $A_2B_3S_4$ (A=K,Rb,Cs; B=Ni,Pd,Pt)[94,104] und A_2PtS_2 (A=K,Rb).[103] In den $A_2B_3S_4$-Strukturen treten als Baueinheiten durch Übergangsmetallatome zentrierte Rechtecke mit vier zum d-Metallatom koordinierten, voneinander isolierten Chalkogenatomen an den Ecken auf, welche über Seiten zu wabenförmigen Schichten verknüpft sind (Abb.11). Wie die Substanzen mit K_2PdP_2-Struktur zeigen auch diese Verbindungen diamagnetisches Verhalten, verursacht durch die d^8-Konfiguration des rechteckig mit X-Atomen koordinierten B-Atoms.

Ein Vergleich zwischen den Strukturen von K_2PtS_2 und K_2PdP_2 zeigt eine enge Verwandtschaft, aber auch charakteristische Bauunterschiede:

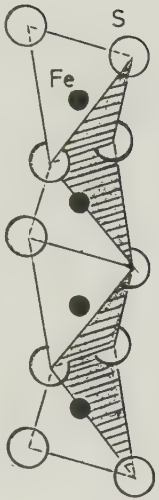


Abb.9: Ausschnitt aus der Struktur von $RbFeS_2$

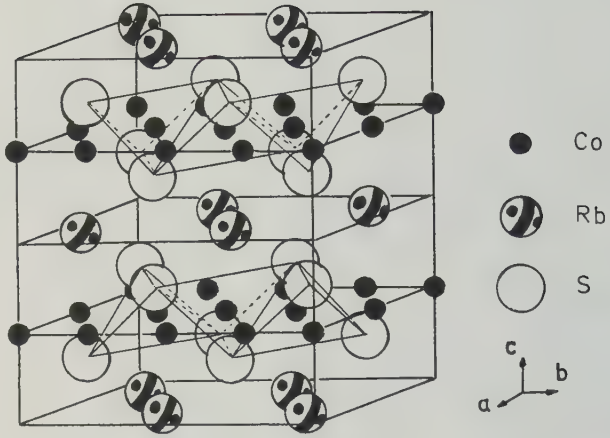


Abb.10: Strukturmodell für $Rb_2Co_3S_4$

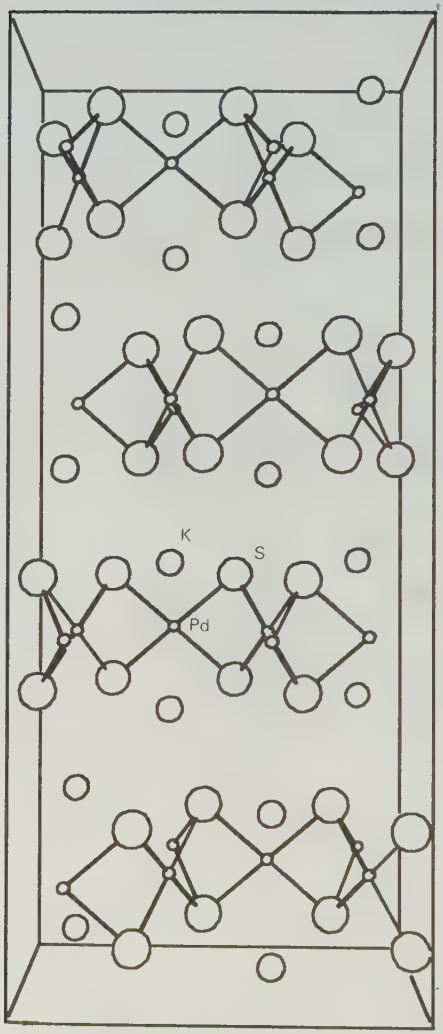


Abb.11: Elementarzelle von $K_2Pd_3S_4$
(kleine Kreise: Pd, mittelgroße
Kreise: K, große Kreise: S)

Beide Strukturtypen lassen sich als Kettenstrukturen beschreiben. K_2PtS_2 weist planare PtS_2-Ketten auf, wobei der Pt-S-Abstand der kovalenten Bindungslänge entspricht, während der Abstand zwischen den Schwefelatomen einer PtS_2-Einheit für nur geringe Bindungswechselwirkung spricht (Abb.12).
Das Bauprinzip der PtS_2-Kette erinnert stark an den $PdCl_2$-Typ, der die gleiche Zahl von Valenzelektronen pro Formeleinheit besitzt und in dem die Palladiumatome über "Halogenbrücken" eindimensional zu unendlichen Ketten verknüpft sind. In K_2PdP_2 dagegen ist die PdP_2-Kette zickzackförmig gefaltet, und innerhalb der PdP_2-Einheiten treten "echte" P_2-Hanteln auf.

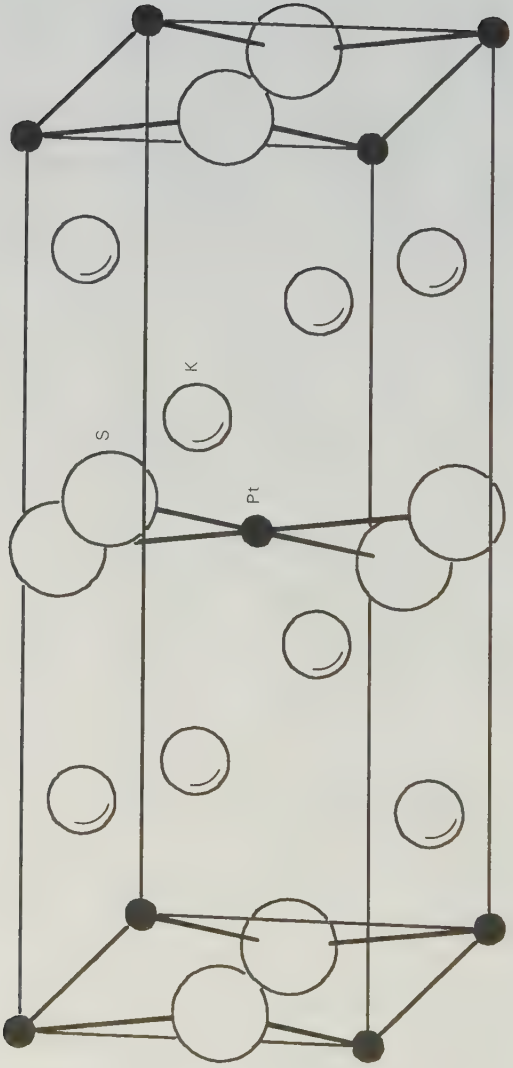


Abb.12: Elementarzelle von K_2PtS_2

7. Molekülorbital-Rechnungen an Verbindungen des K_2PdP_2- und des K_2PtS_2-Typs

UNDERWOOD, NOWAK und HOFFMANN[16] versuchen, die charakteristischen Strukturmerkmale des K_2PdP_2-Typs und des K_2PtS_2-Typs auf der Grundlage von Molekülorbital (MO)-Rechnungen zu erklären. Als Vertreter des jeweiligen Strukturtyps wählen die Autoren die Verbindungen K_2PtAs_2 und K_2PtS_2. Bei ihren Rechnungen gehen sie von kleinen Segmenten der anionischen $[BX_2]_\infty^{2-}$-Teilstruktur aus.

Zunächst soll eine BX_4-Einheit in beiden Strukturtypen betrachtet werden. Während in K_2PtS_2 die Schwefelatome nahezu quadratisch an das d-Metallatom koordiniert sind (Θ = 81°), bilden die Arsenatome in K_2PtAs_2 ein vom B-Atom zentriertes ungleichseitiges Rechteck aus.

D_{4h} D_{2h}

Der kurze As-As-Abstand liegt im Bereich einer kovalenten Bindung, die Abstände zwischen den As_2-Hanteln dagegen sowie alle in K_2PtS_2 gefundenen S-S-Abstände sprechen für nur geringe Bindungswechselwirkungen zwischen den X-Atomen.
Das B-Element mit seiner planaren Viererkoordination wird als "zweiwertig" (Pt(II)) angesehen, Arsen wird einmal als As^{2-} ($|\bar{As}-\bar{As}|^{4-}$) und einmal als As^{3-} (isoelektronisch mit S^{2-}) gerechnet. Als BX_4-Modell erhalten die Autoren somit eine $[Pt(II)As_4]^{q-}$-Einheit mit q = 6 für K_2PtAs_2 und q = 10 für K_2PtS_2. Für q = 10 sind alle beanspruchten Orbitale vollständig aufgefüllt. Energetisch ergibt sich eine Bevorzugung der D_{4h}-Symme-

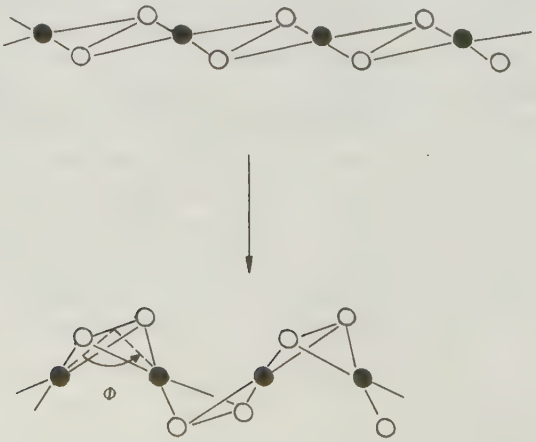
trie mit $\Theta = 90°$, wie sie in den A_2PtS_2-Verbindungen auch annähernd beobachtet wird. Für $q = 6$ dagegen ist ein Orbitalsatz nur halbbesetzt, was zu einer Jahn-Teller-Verzerrung der quadratischen D_{4h}-Anordnung führt. In guter Übereinstimmung mit den aus der Röntgenstrukturuntersuchung der ternären Pnictide gefundenen Θ-Werten (Tab.8) weist die Gesamtenergiekurve bei $\Theta = 58.5°$ ein Minimum auf (Abb.13)

Tab.8

	K_2PdP_2	K_2PdAs_2	Rb_2PtAs_2
Θ	53.6°	57.6°	58.2°
Φ	87.0°	87.0°	91.6°

Die Abnahme der Gesamtenergie mit kleiner werdenden Θ-Werten geht dabei hauptsächlich auf die Absenkung eines Orbitals des Arsens zurück, das As-As-σ-Bindungscharakter besitzt. Die Ausbildung einer "echten" kovalenten X-X-Bindung bewirkt also in den BX_2-Ketten der ternären Pnictide die beobachtete Symmetrieerniedrigung von D_{4h} nach D_{2h}. Somit führt die MO-Rechnung auf der Basis dieses einfachen BX_4-Modells bereits zum Verständnis der Bindungsbeziehungen zwischen den X-Atomen in beiden Strukturtypen.

Als zweites Strukturmerkmal wird die Zickzackform der $PtAs_2$-Kette im Vergleich mit der planaren Anordnung der PtS_2-Kette analysiert.



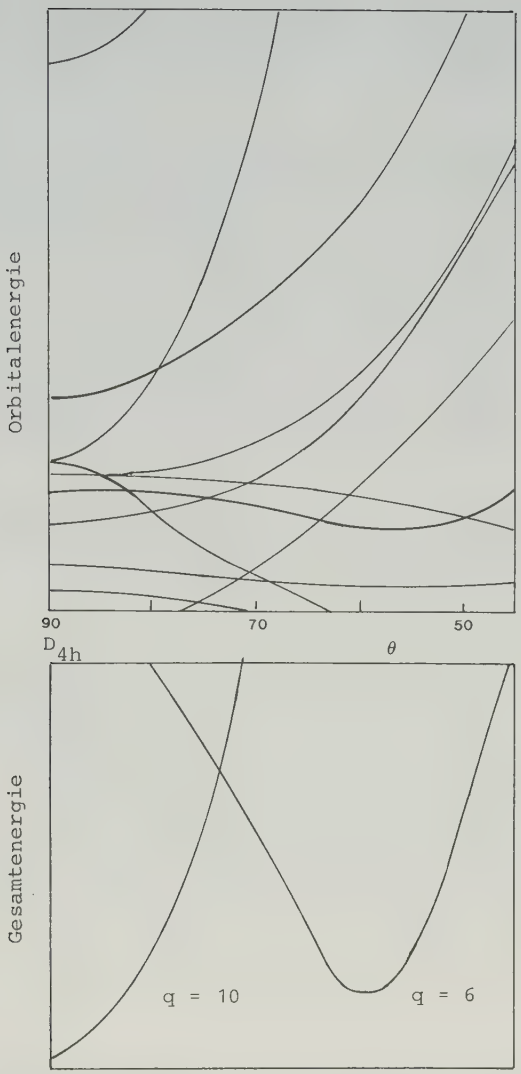


Abb.13: Walsh-Diagramm und Geamtenergiekurve für die D_{4h} nach D_{2h}-Symmetrieerniedrigung von $PtAs_4$

Ausgangspunkt der Rechnung ist hierbei das Kettensegment $[Pt_2As_4]^{4-}$ mit 44 Elektonen bzw. $[Pt_2As_4]^{8-}$, das vier Elektronen mehr enthält und isoelektronisch mit $[Pt_2S_4]^{4-}$ ist.

Für das elektronenreichere Segment erweist sich in der Rechnung der in K_2PtS_2 beobachtete planare Verlauf der BX_2-Kette ($\Phi = 180°$) als energetisch günstig, im Fall der 44 Elektronen enthaltenden $[Pt_2As_4]^{4-}$-Einheit jedoch führt eine Verkleinerung von Φ zur Ausbildung einer Bandlücke zwischen den 22 vollbesetzten Orbitalen, die in ihrer Energie abgesenkt und den unbesetzten Orbitalen, die auf höhere Energieniveaus angehoben werden (Abb.14). Auf der anderen Seite steigt die Energie der gefüllten Orbitale mit weiter abnehmenden Φ-Winkeln aufgrund sterischer Hinderungen wieder an. Ein Energieminimum errechnet sich für einen Φ-Winkel von 105°.
Anhand der MO-Rechnung an einer Pt_2As_4-Einheit können die Autoren somit die räumliche Faltung der BX_2-Kette, wie sie in den ternären Pnictiden mit K_2PdP_2-Struktur auftritt, qualitativ erklären.

Die im Rahmen der Strukturaufklärung gefundenen Werte für Φ liegen durchweg niedriger als der errechnete Φ-Wert (Tab.8). Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Autoren in ihrem Modell die BX_2-Kette als "Polymer" isolierter $[B_2X_4]^{4-}$-Einheiten ansehen und daher keinerlei Metall-Metall-Bindungswechselwirkungen berücksichtigen. Diese Diskrepanz zwischen Modell und kristallographischer Struktur muß sich gerade im Grad der räumlichen Faltung der Kette bemerkbar machen, für welche Φ ein Maß darstellt. Die BX_2-Kette ist also tatsächlich noch stärker gefaltet als es die Rechnung an isolierten Kettensegmenten vorhersagen kann.

Auch der Einfluß des Alkalimetalls auf die Struktur kann in den Rechnungen nicht hinreichend berücksichtigt werden, das 1a-Element wird einfach als 1-Elektronen-Donator angesehen.
Abgesehen von diesen Mängeln trägt die MO-Rechnung dennoch wesentlich zum Verständnis der Strukturmerkmale des K_2PdP_2-Typs bei.

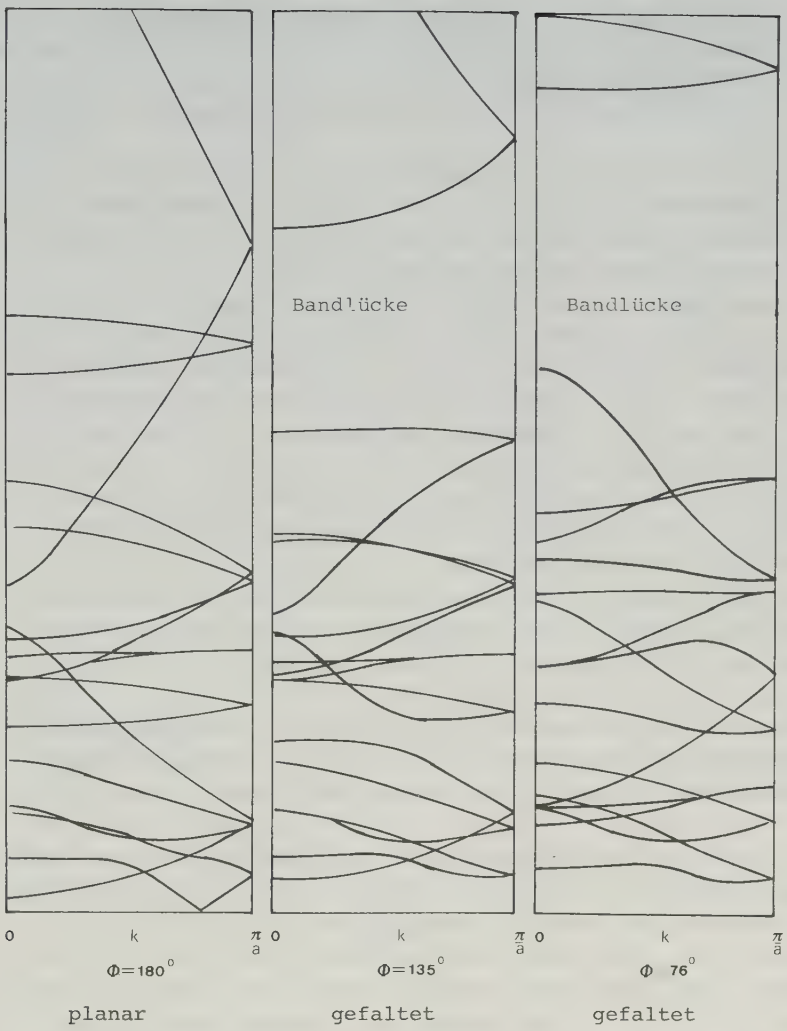


Abb.14: Bandstrukturen von $[PtAs_2]_\infty^{2-}$ bei verschiedenen Φ-Werten

8. Untersuchungen in den Systemen Kalium-Nickel-Arsen und Rubidium-Platin-Phosphor

In den Dreistoffsystemen Kalium-Nickel-Arsen und Rubidium-Platin-Phosphor existieren neben den in Kap.5 beschriebenen Verbindungen K_2NiAs_2 und Rb_2PtP_2 mit K_2PdP_2-Struktur noch andere ternäre Phasen unterschiedlicher Struktur.
Wurden im Atomverhältnis 2:1:2 eingewogene Elementgemenge von Kalium, Nickel und Arsen oder unmittelbar die zuvor dargestellte Verbindung K_2NiAs_2 mehrere Tage auf Temperaturen oberhalb 760°C erhitzt, so bildete sich eine wenig luftempfindliche silbrig glänzende Phase, welche in Form sechseckiger Plättchen kristallisierte. Auch die Umsetzung eines im Verhältnis 1:1:1 eingewogenen Elementgemenges führte bei kürzeren Reaktionszeiten zur Darstellung der gleichen Substanz. Mit Rubidium als A-Komponente fiel bei einer Einwaage im Atomverhältnis 2:1:2 unter diesen Reaktionsbedingungen an Stelle der bereits beschriebenen Verbindung Rb_2NiAs_2 mit K_2PdP_2-Struktur das binäre Nickelarsenid Ni_5As_2 an, welches anhand von Pulver- und Einkristallaufnahmen eindeutig identifiziert werden konnte.
Dies deutet auf ein Abdampfen der Alkalimetallkomponente bei hohen Temperaturen hin und spricht für einen geringeren Alkaligehalt der entstandenen K-Ni-As-Phase verglichen mit K_2NiAs_2.

Die Pulveraufnahme der Substanz ließ sich hexagonal mit den Gitterkonstanten a = 394 pm und c = 3373 pm indizieren. Einkristallaufnahmen zeigten trigonale Kristallsymmetrie und eine gegenüber der Indizierung des Pulverdiagramms um das Siebenfache vergrößerte a-Achse, so daß sich die Gitterkonstanten a = 2758.0(9) pm und c = 3373.5(16) pm ergeben. Abb.15 zeigt das mit diesen Gitterkonstanten hexagonal indizierte Strichdiagramm von "KNiAs".
Die mittels Einkristallaufnahmen gefundene integrale Auslöschungsbedingung h-k+l = 3n führt zu einem rhomboedrischen BRAVAIS-Gitter mit der LAUE-Symmetrie $\bar{3}$m1 bzw. $\bar{3}$1m.
Spezielle Auslöschungen ergeben das Diffraktionssymbol $\bar{3}$m1R--,

für das die Raumgruppen R32, R3m und R$\bar{3}$m zur Auswahl stehen. Auf eine vollständige Strukturbestimmung mittels Intensitätsmessungen an Einkristallen mußte verzichtet werden, da sie angesichts der Abmessungen der Elementarzelle wenig Erfolg versprach.

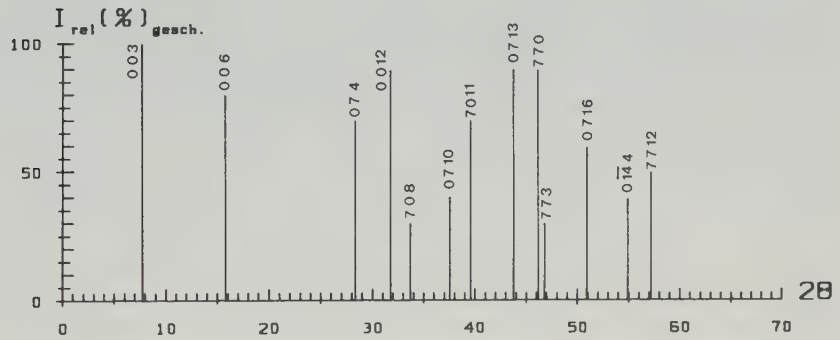


Abb.15: Strichdiagramm von "KNiAs"

Im System Rubidium-Platin-Phosphor konnte neben der Verbindung Rb_2PtP_2 mit BX_2-Kettenstruktur die Existenz einer weiteren neuen ternären Phase gesichert werden. Sie bildete sich bei Einwaagen der Elemente im Atomverhältnis 2:1:2 und Reaktionsdauern von vier bis fünf Tagen (Reaktionstemperatur: 800°C), konnte jedoch wegen der konkurrierenden Ausbildung von Rb_2PtP_2 und stabiler binärer Platinphosphide nicht reproduzierbar erhalten werden.

Die Substanz fiel als schwarzes, luftempfindliches Pulver mit metallisch glänzenden harten Kristallen an.
Dichtemessungen und Analysen zeigten, daß auch das röntgenhomogene Präparat noch röntgenographisch nicht nachweisbare Verunreinigungen enthielt.
Die Pulveraufnahme der neuen Phase ließ sich tetragonal mit den Gitterkonstanten a = 413.8(2) pm und c= 607.6(3) pm indizieren. Nach Pulveraufnahmen beurteilt ist die Verbindung isotyp mit der von ROZSA[106] beschriebenen Verbindung K_2PtP_2-tetragonal (Abb.16).

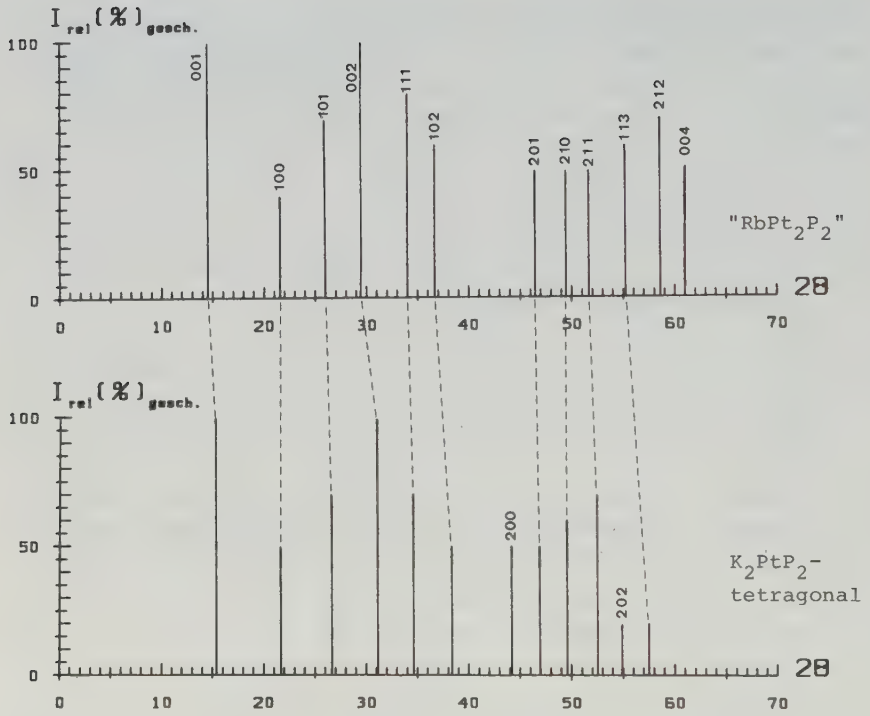


Abb.16: Strichdiagramme von "$RbPt_2P_2$" und K_2PtP_2-tetragonal

Die Zusammensetzung beider Verbindungen ist unbekannt, ein Vergleich der Molvolumina der beiden isotypen Verbindungen mit denen der im $ThCr_2Si_2$-Typ kristallisierenden Iridiumverbindungen spricht aber für eine Zusammensetzung APt_2P_2 mit jeweils einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tab.9).

Tab. 9

Verbindung	Molvolumen 10^8[pm^3]	Gitterkonstanten [pm]		Z
KIr_2P_2	1.0004	a=392.2	c=1300.7	2
$RbIr_2P_2$	1.0457	a=392.4	c=1358.3	2
"KPt_2P_2"	0.9711	a=410.6	c= 576.0	1
"$RbPt_2P_2$"	1.0404	a=413.8	c= 607.6	1

Auch die für diese Formel errechnete Summe der Biltzschen Raum-inkremente stimmt gut mit dem gefundenen Zellvolumen überein.

Von einem Kristall der neuen Phase, dessen Qualität für die Durchführung von Intensitätsmessungen nicht ausreichte, konnten an Einkristallkameras Röntgenaufnahmen angefertigt werden. Die Symmetrie der Reflexpunkte ließ auf die LAUE-Klasse 4/mmm schließen. Das Fehlen spezieller Auslöschungen führte zum Diffraktionssymbol 4/mmmP--- mit den möglichen Raumgruppen P422, P4mm, P42m, P$\bar{4}$m2 und P4/mmm.

9. Zusammenfassung

Im Dreistoffsystem schweres Alkalimetall/Element der 8. Nebengruppe/5b-Element konnten zahlreiche neue ternäre intermetallische Verbindungen dargestellt und zwei Strukturtypen, dem modifizierten $ThCr_2Si_2$-Typ (Raumgruppe: I4/mmm) und dem K_2PdP_2-Typ (Raumgruppe: Cmcm), zugeordnet werden.
Neue AB_2X_2-Verbindungen mit modifizierter $ThCr_2Si_2$-Struktur:

	a	c [pm]	c/a
KFe_2P_2	380.8	1297.2	3.41
$RbFe_2As_2$	388.8	1453.4	3.74
KRu_2As_2	403.5	1311.8	3.25
$RbRu_2As_2$	402.4	1398.1	3.47
KRu_2P_2	402.2	1239.6	3.08
$RbRu_2P_2$	402.6	1310.1	3.25
KIr_2P_2	392.2	1300.7	3.32
$RbIr_2P_2$	392.4	1358.3	3.46
KIr_2As_2	400.7	1331.1	3.32
$RbIr_2As_2$	400.6	1390.2	3.47
KCo_2P_2	370.4	1319.0	3.56
$RbCo_2P_2$	372.7	1381.2	3.71
$RbRh_2P_2$	390.4	1371.7	3.51
$RbRh_2As_2$	399.4	1393.7	3.49

Die Substanzen wurden unter den als besonders günstig ermittelten Reaktionsbedingungen als dunkelgraue bis schwarze, luftempfindliche Pulver erhalten, deren silbrig glänzenden Kristalle bei mechanischer Belastung graphitähnlich verschmierten.
Die vorliegende, durch ein großes c/a-Verhältnis gekennzeichnete Variante des $ThCr_2Si_2$-Typs läßt sich als Schichtstruktur beschreiben, in der die großen Alkalimetallatome zweidimensional unendliche Verbände aus kantenverknüpften BX_4-Tetraedern voneinander trennen.
Die Bindungsbeziehungen dieses Strukturtyps wurden anhand analoger Betrachtungen an der isotypen Verbindung $BaZn_2P_2$ [18] und im Vergleich mit den im eigentlichen $ThCr_2Si_2$-Typ kristallisierenden ternären Alkaliphosphiden $LiCu_2P_2$ [88] und $NaCu_2P_2$ [89] diskutiert.

Neue Verbindungen mit K_2PdP_2-Struktur:

	a	b	c	pm
K_2NiP_2	645.4	1371.6	560.2	
Rb_2NiP_2	670.2	1401.4	579.8	
K_2NiAs_2	663.2	1389.4	578.0	
Rb_2NiAs_2	690.6	1414.3	597.6	
Rb_2PtP_2	657.0	1420.6	615.2	

Die äußerst luftempfindlichen Präparate zeigen einen im Fall der Nickelverbindungen kupferroten Metallglanz, ihre Kristalle haben einen faserigen Habitus und spalten leicht in Büschel dünner Nadeln auf.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab ein diamagnetisches Verhalten der Substanzen in Einklang mit einer d^8-Konfiguration am Übergangsmetall.

Der K_2PdP_2-Typ ist durch das Auftreten kovalent gebundener BX_2-Zickzackketten charakterisiert, welche durch sechseckige Alkaliatomkanäle verlaufen. Wie die beobachteten Bindungsabstände sowie MO-Rechnungen HOFFMANNS[16] zeigen, bilden die X-Atome untereinander Hanteln aus. Jedes B-Atom ist mit zwei solchen X_2-Hanteln rechteckig planar verknüpft.

Das positiv polarisierte A-Element überträgt offenbar partiell Elektronen auf den kovalenten BX_2-Kettenverband. Dies erlaubt die Einordnung der Verbindungen in das erweiterte ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept.Hinsichtlich der Struktur wurden Verwandtschaften mit dem Na_2CuAs-Typ[14] und dem K_2PtS_2-Typ[103] aufgezeigt, welche sich ebenfalls als Kettenstrukturen beschreiben lassen.

Das jeweilige Auftreten des modifizierten $ThCr_2Si_2$- oder des K_2PdP_2-Typs in den untersuchten Dreistoffsystemen läßt eine Systematik erkennen, da sich die Kettenstrukturen nur ausbilden, wenn das B-Element ein Nickelgruppenmetall (Ni,Pd,Pt) ist. Diese Systematik erklärt sich möglicherweise aus der unterschiedlichen Tendenz der Elemente der 8. Nebengruppe, bevorzugt entweder

tetraedrische oder planare Viererkoordinationen auszubilden. Eine Parallele hierzu findet sich bei den entsprechenden ternären Alkalichalkogeniden.

Bei leicht modifizierten Reaktionsbedingungen konnten zwei weitere ternäre Phasen unbekannter Zusammensetzung mit abweichender Struktur dargestellt werden, eine rhomboedrisch kristallisierende Phase "KNiAs" (Gitterkonstanten in hexagonaler Aufstellung: a = 2758.0 pm und c = 3373.5 pm, mögliche Raumgruppen: R32, R3m, $R\bar{3}m$) und eine tetragonal kristallisierende Phase "$RbPt_2P_2$" (Gitterkonstanten: a = 413.8 und c = 607.6 pm, mögliche Raumgruppen: P422, P4mm, P42m, $P\bar{4}m2$, P4/mmm).

10. Literatur

1) E. ZINTL,
Angew. Chem. 52, 1 (1939)

2) F. LAVES,
Naturwissenschaften 29, 244 (1941)

3) W. KLEMM u. E. BUSMANN,
Z. anorg. allg. Chem. 319, 297 (1963)

4) H.-U. SCHUSTER,
Naturwissenschaften 53, 361 (1966)

5) H.-U. SCHUSTER,
Z. anorg. allg. Chem. 370, 149 (1969)

6) H. NOWOTNY u. F. HOLUB,
Mh. Chem. 91, 877 (1960)

7) G. SCHRÖDER u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 30b, 978 (1975)

8) W. WESTERHAUS u. H.-U. SCHUSTER
Z. Naturforsch. 32b, 1365 (1977)

9) G. SAVELSBERG u. H. SCHÄFER,
Z. Naturforsch. 33b, 370 (1978)

10) U. EBERZ, W. SEELENTAG u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 35b, 1341 (1980)

11) S. ROZSA u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 36b, 1668 (1981)

12) S. ROZSA u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 34b, 1167 (1979)

13) S. ROZSA u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 36b, 1666 (1981)

14) B. EISENMANN, G. SAVELSBERG u. H. SCHÄFER,
Z. Naturforsch. 31b, 1344 (1976)

15) P. WENZ u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 39b, 1816 (1984)

16) D. J. UNDERWOOD, M. NOWAK u. R. HOFFMANN,
Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca,
New York 14853 USA,
Private Mitteilungen (1983)

17) B. SCHMIDT,
Dissertation, Köln (1979)

18) P. KLÜFERS,
Dissertation, Köln (1978)

19) A. HADDING,
Zbl. f. Min. Geol. Paläontol. 20, 631 (1921)

20) G. SCHRÖDER,
Universität Köln (1972)

21) Last Square Unit Cell Refinement,
Programmbibliothek, Universität Köln,(1978)

22) K. YVON, W. JEITSCHKO u. E. PARTHE,
J. Appl. Crystallogr. 10, 73 (1977)

23) H. NEUMANN,
Dissertation, Universität Köln (1978)

24) H.-W. HINTERKEUSER,
Dissertation, Universität Köln (1978)

25) C. TOMUSCHAT,
Dissertation, Universität Köln (1983)

26) G. ZWIENER,
Dissertation, Universität Köln (1983)

27) LANDOLT-BÖRNSTEIN,
Struktur der Elemente und intermetallischen Verbindungen,
Neue Serie Gruppe III, Bd.6,
Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1971)

28) ASTM (JCPDS)-Kartei
X-Ray Powder Data File, Amer. Soc. f. Test. Mat.,
Philadelphia 3, P.A.

29) G. GNUTZMANN, F. W. DORN u. W. KLEMM,
Z. anorg. allg. Chem. 309, 210 (1961)

30) H. G. v. SCHNERING u. H. SCHMIDT,
Angew. Chem. 79, 323 (1967)

31) W. SCHMETTOW, A. LIPKA u. H. G. v. SCHNERING,
Angew. Chem. 86, 379 (1974)

32) H. G. v. SCHNERING u. W. HÖNLE,
Z. anorg. allg. Chem. 456, 194 (1979)

33) M. MANNSMANN,
Z. Krist. 122, 399 (1965)

34) W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING,
Z. Krist. 155, 307 (1981)

35) W. HÖNLE,
Dissertation, Münster (1975)

36) F. W. DORN, W. KLEMM u. S. LOHMEYER,
Z. anorg. allg. Chem. 309, 204 (1961)

37) NGUYEN THAC SUU et al.,
Tap Chi Hoa, Hoc 18(1), 16 (1980)

38) R. BOSSNET u. L. HACKSPILL,
C. R. Acad. Sci. 154, 209 (1912)

39) FASISKA u. ZWELL,
Trans. A. I. M. E., 239, 924 (1967)

40) K. MEISEL,
Z. anorg. allg. Chem. 218, 360 (1934)

41) B. CARLSON et al.,
J. Solid State Chem. 8, 57 (1973)

42) S. RUNDQVIST,
Acta Chem. Scand. 16, 287 (1962)

43) E. HORNBOGEN,
Trans. Am. Soc. Metals 53, 569 (1961)

44) M. J. BUERGER,
Z. Krist. 82, 165 (1922)

45) G. HÄGG,
Z. Krist. 68, 470 (1928)

46) K. E. FYKLING,
Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. 11b, 48 (1935)

47) R. D. HEYDING u. L. D. CALVERT,
Can. J. Chem. 35, 449 (1957)

48) R. D. HEYDING u. L. D. CALVERT,
Can. J. Chem. 38, 313 (1960)

49) DONOHUE,
Mat. Res. Bull. 7, 943 (1972)

50) P. WANG,
Polytechnic. Institute of New York, New York, USA (1975)

51) MUNSON u. KASPER,
Inorg. Chem. 7, 390 (1968)

52) NOWOTNY,
Z. Anorg. Chem. 254, 31 (1947)

53) SAINI et al.,
Can. J. Chem. 42, 1511 (1964)

54) LARSON,
Arkiv. Kemi. 23, 335 (1965)

55) RUNDQVIST,
Acta Chem. Scand. 15, 451 (1961)

56) NOWOTNY u. HENGLEIN,
Z. Phys. Chem. 40, 281 (1938)

57) DONOHUE et al.,
Inorg. Chem. 7, 998 (1968)

58) NATIONAL BUREAU OF STANDARDS,
Mono. 25, Sec. 9 (1971)

59) RUNDQVIST u. LARSSON,
Acta Chem. Scand. 13, 551 (1959)

60) S. RUNDQVIST, E. HASSLER, L. LUNDVIK,
Acta Chem. Scand. 16, 242 (1962)

61) YUND,
Econ. Geol. 56, 1273 (1961)

62) BENNETT u. HEYDING,
Can. J. Chem. 44, 3017 (1966)

63) BERRY u. THOMPSON,
Geol. Soc. Am. Min. 85, 107 (1962)

64) MUNSON,
Inorg. Chem. 7, 389 (1968)

65) SMITH et al.,
Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1973)

66) KAIMAN,
Univ. Toronto Stud. Geol. 51, 49 (1947)

67) CAILLERE, AVIAS, FALGUEIRETTES,
Bull. Soc. Franc. Min. Crist. 84, 9 (1961)

68) FLEET,
Am. Min., 57, 1 (1972)

69) S. KAIMAN,
Geol. Soc. Am. Mem. 85, 62 (1962)

70) FABER,
Z. Krist. 84, 429 (1933)

71) PEACOCK,
Min. Mag. 25, 557 (1940)

72) NAT. BUREAU OF STANDARDS,
Circ. 539, 10, 42 (1960)

73) HEYDING u. CALVERT,
Can. J. Chem. 35, 1205 (1957)

74) E. H. ROSEBOOM,
Am. Min. 47, 310 (1962)

75) S. RUNDQVIST,
Acta Chem. Scand. 14, 1961 (1960)

76) S. RUNDQVIST,
Nature 185, 31 (1960)

77) R. D. HEYDING, L. D. CALVERT,
Can. J. Chem. 39, 955 (1961)

78) F. HULLIGER,
Nature 198, 1081 (1963)

79) M. ZUMBUSCH,
Z. anorg. Chem. 243, 328 (1940)

80) F. E. FALLER, E. F. STROTZER u. W. BILTZ,
Z. anorg. Chem. 244, 317 (1940)

81) S. RUNDQVIST u. A. HEDE,
Acta Chem. Scand. 14, 893 (1960)

82) J. C. QUESNEL u. R. D. HEYDING,
Can. J. Chem. 40, 814 (1962)

83) ZUMBUSCH,
Z. anorg. Chem. 243, 327 (1940)

84) DEADMORE u. BRADLEY,
Acta Cryst. 15, 186 (1962)

85) W. O. J. GROENEVELD-MEIJER,
Queens University, Kingston, Ontario, Canada

86) L. THOMASSEN,
Z. phys. Chem. B4, 277 (1929)

87) E. DAHL,
Acta Chem. Scand. 21, 1131 (1967)

88) H. SCHLENGER, H. JACOBS u. R. JUZA,
Z. anorg. allg. Chem. 385, 177 (1971)

89) C. MUES,
Dissertation, Köln (1981)

90) G. WENSKI,
Diplomarbeit, Köln (1984)

91) A. MEWIS,
Z. Naturforsch. 35b, 141 (1980)

92) A. MEWIS,
Z. Naturforsch. 32b, 351 (1977)

93) W. K. HOFMANN u. W. JEITSCHKO,
Journal of Solid State Chemistry 51, 152 (1984)

94) W. BRONGER, J. EYCK, W. RÜDORFF, A. STÖSSEL,
Z. anorg. allg. Chem. 375, 1 (1970)

95) E. FRASSON, C. PANATTONI u. R. ZANNETTI,
Acta Cryst. 12, 1027 (1959)

96) H. KREBS,
Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie
Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart (1968)

97) K. KROGMANN u. H.-D. HAUSEN,
Z. anorg. allg. Chem. 358, 67 (1969)

98) K. KROGMANN u. D. STEPHAN,
Z. anorg. allg. Chem. 362, 290 (1968)

99) K. KROGMANN,
Angew. Chemie 81, 10 (1969)

100) P. S. GOMM, T. W. THOMAS, A. E. UNDERHILL,
J. Chem. Soc. (A), 2154 (1971)

101) H. J. KELLER, D. NÖTHE, H. H. RUPP,
Z. Naturforsch. 26a, 2066 (1971)

102) W. BRONGER,
Z. anorg. allg. Chem. 359, 225 (1968)

103) W. BRONGER u. O. GÜNTHER,
J. Less Common Metals 27, 73 (1972)

104) J. HUSTER u. W. BRONGER,
J. of Solid State Chem. 2, 254 (1974)

105) W. BRONGER,
Z. anorg. allg. Chem. 390, 1 (1972)

106) S. ROZSA,
Dissertation, Köln (1982)

107) R. MATTHES u. H.-U. SCHUSTER,
Z. Naturforsch. 34b, 541 (1979)

108) H.-U. SCHUSTER, C. MUES u. W. JUNG,
Z. Naturforsch. 34b, 354 (1979)

Anhang: Pulverdiagramme

Die relativen Intensitäten ($I_{rel.}$) wurden geschätzt.

Tabelle I: STRAUMANIS-Aufnahme von KFe_2P_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	13.64	0.01410	0.01413
20	0 0 4	27.52	0.05656	0.05651
70	1 0 3	31.27	0.07264	0.07277
70	1 1 2	36.14	0.09621	0.09610
40	1 1 4	43.68	0.13841	0.13848
40	2 0 0	47.78	0.16398	0.16394
70	1 1 6	54.43	0.20917	0.20912
20	2 1 3	58.22	0.23668	0.23672

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00012

Tabelle II: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbFe_2As_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
50	0 0 2	12.07	0.01106	0.01126
30	0 0 4	24.51	0.04507	0.04502
100	1 0 3	29.47	0.06469	0.06462
10	1 1 0	32.53	0.07846	0.07860
50	1 1 2	34.89	0.08986	0.08985
30	0 0 6	37.13	0.10137	0.10130
30	1 0 5	38.64	0.10948	0.10964
30	1 1 4	41.18	0.12366	0.12362
60	2 0 0	46.75	0.15739	0.15720
90	1 1 6	50.21	0.17998	0.17990
70	2 1 3	56.18	0.22169	0.22182
60	1 0 9	62.25	0.26720	0.26722

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00012

Tabelle III: STRAUMANIS-Aufnahme von KCo_2P_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
70	0 0 2	13.35	0.01351	0.01368
100	1 0 3	31.62	0.07424	0.07409
70	1 1 2	36.89	0.10011	0.10030
40	1 1 4	44.14	0.14120	0.14135
50	2 0 0	49.21	0.17334	0.17324
60	1 1 6	54.52	0.20982	0.20975

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00016

Tabelle IV: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbIr_2P_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	13.02	0.01286	0.01288
5	1 0 1	23.55	0.04165	0.04183
80	0 0 4	26.26	0.05162	0.05154
30	1 0 3	30.13	0.06756	0.06760
30	1 1 0	32.23	0.07706	0.07722
100	1 1 2	34.89	0.08986	0.09011
30	0 0 6	39.79	0.11583	0.11596
70	1 1 4	42.02	0.12854	0.12876
70	2 0 0	46.26	0.15429	0.15444
70	2 0 2	48.26	0.16713	0.16733
90	1 1 6	52.15	0.19319	0.19318
90	2 0 4	54.00	0.20612	0.20598
20	2 1 3	56.08	0.22190	0.22204
40	2 0 6	62.65	0.27030	0.27040
40	1 1 8	64.35	0.28353	0.28338
40	2 2 0	67.52	0.30884	0.30888
40	2 2 2	69.13	0.32185	0.32177
70	2 0 8	73.80	0.36049	0.36060
70	3 1 2	78.37	0.39921	0.39899

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00015

Tabelle V: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbCo_2P_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
40	0 0 2	12.79	0.01240	0.01248
60	0 0 4	25.78	0.04975	0.04991
100	1 0 3	30.84	0.07068	0.07085
80	1 1 2	36.46	0.09786	0.09803
60	2 0 0	48.85	0.17100	0.17110
90	1 1 6	52.84	0.19798	0.19786
40	2 0 4	56.08	0.22096	0.22101
50	2 1 3	58.95	0.24213	0.24195

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00015

Tabelle VI: STRAUMANIS-Aufnahme von KIr_2P_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	13.56	0.01393	0.01406
60	0 0 4	27.41	0.05612	0.05622
70	1 0 3	30.71	0.07012	0.07027
60	1 1 0	32.25	0.07713	0.07728
100	1 1 2	35.16	0.09122	0.09134
10	0 0 6	41.68	0.12656	0.12650
80	1 1 4	42.85	0.13343	0.13350
70	2 0 0	46.27	0.15435	0.15457
70	2 0 2	48.48	0.16857	0.16862
80	1 1 6	53.66	0.20372	0.20378
60	2 0 4	54.65	0.21071	0.21079
50	2 1 3	56.62	0.22489	0.22483
50	2 0 6	64.04	0.28109	0.28106
40	1 1 8	66.70	0.30224	0.30217
40	2 2 0	67.57	0.30921	0.30913
50	2 2 2	69.31	0.32332	0.32319

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00011

Tabelle VII: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbIr_2As_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	12.69	0.01222	0.01230
70	0 0 4	25.58	0.04899	0.04920
70	1 0 3	29.47	0.06469	0.06472
90	1 1 2	34.14	0.08615	0.08639
70	1 1 4	41.07	0.12303	0.12329
40	2 0 0	45.24	0.14796	0.14818
40	2 0 2	47.22	0.16040	0.16048
90	1 1 6	50.92	0.18477	0.18480
80	0 0 8	52.67	0.19679	0.19682
30	2 1 3	54.96	0.21296	0.21290
30	1 1 8	62.73	0.27092	0.27091
30	1 0 9	64.69	0.28621	0.28614
30	2 2 0	65.97	0.29639	0.29636
50	0 0 10	67.34	0.30739	0.30752
70	2 0 8	71.97	0.34528	0.34500
70	3 1 2	76.44	0.38281	0.38275

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00015

Tabelle VIII: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbRu_2As_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	12.60	0.01205	0.01219
20	0 0 4	25.45	0.04852	0.04875
100	1 0 3	29.29	0.06390	0.06411
90	1 1 2	34.00	0.08549	0.08556
80	1 1 4	40.89	0.12203	0.12212
80	2 0 0	45.04	0.14669	0.14675
30	2 0 2	46.99	0.15896	0.15894
90	1 1 6	50.69	0.18325	0.18305
50	2 0 4	52.49	0.19554	0.19550
60	2 1 3	54.67	0.21085	0.21086
50	2 2 0	65.61	0.29352	0.29350

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00013

Tabelle IX: STRAUMANIS-Aufnahme von KIr_2As_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	13.21	0.01322	0.01342
60	0 0 4	26.76	0.05354	0.05369
60	1 0 3	30.01	0.06703	0.06721
30	1 1 0	31.51	0.07374	0.07402
100	1 1 2	34.36	0.08723	0.08744
30	0 0 6	40.63	0.12052	0.12080
90	1 1 4	41.85	0.12755	0.12771
70	2 0 0	45.24	0.14790	0.14804
70	2 0 2	47.41	0.16162	0.16146
90	1 1 6	52.40	0.19492	0.19482
30	2 0 4	53.35	0.20154	0.20173
70	2 1 3	55.23	0.21489	0.21525
20	2 0 6	62.46	0.26883	0.26884
50	1 1 8	65.03	0.28891	0.28877
50	2 2 0	65.96	0.29631	0.29608
50	2 2 2	67.60	0.30949	0.30950

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00018

Tabelle X: STRAUMANIS-Aufnahme von KRu_2As_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	13.42	0.01366	0.01383
10	0 0 4	27.19	0.05526	0.05533
80	1 0 3	30.10	0.06743	0.06762
80	1 1 2	34.26	0.08674	0.08682
90	1 1 4	41.96	0.12822	0.12832
80	2 0 0	44.92	0.14598	0.14599
70	2 0 2	47.10	0.15966	0.15982
90	1 1 6	52.79	0.19766	0.19748
50	2 1 3	55.05	0.21353	0.21360
60	2 2 0	65.43	0.29212	0.29197

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00014

Tabelle XI: STRAUMANIS-Aufnahme von KRu_2P_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	14.21	0.01529	0.01548
20	0 0 4	28.79	0.06182	0.06194
20	1 0 3	31.07	0.07174	0.07157
100	1 1 2	34.66	0.08874	0.08894
60	1 1 4	43.15	0.13519	0.13539
70	2 0 0	45.07	0.14688	0.14691
40	2 0 2	47.50	0.16220	0.16239
60	2 0 4	54.39	0.20889	0.20885
60	1 1 6	54.97	0.21296	0.21281
30	2 2 0	65.66	0.29395	0.29382

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00016

Tabelle XII: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbRu_2P_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
80	0 0 2	13.42	0.01366	0.01387
70	0 0 4	27.22	0.05536	0.05549
70	1 0 3	30.17	0.06773	0.06786
100	1 1 2	34.32	0.08703	0.08716
40	1 1 4	42.05	0.12871	0.12878
70	2 0 0	45.00	0.14647	0.14658
40	2 0 2	47.25	0.16059	0.16045
90	1 1 6	52.88	0.19826	0.19815
70	2 0 4	53.44	0.20218	0.20207
50	2 1 3	55.17	0.21439	0.21444

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00013

Tabelle XIII: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbRh_2As_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	12.66	0.01215	0.01224
40	0 0 4	25.59	0.04903	0.04897
100	1 0 3	29.45	0.06462	0.06480
90	1 1 2	34.24	0.08664	0.08675
90	1 1 4	41.11	0.12329	0.12348
90	2 0 0	45.40	0.14890	0.14902
30	2 0 2	47.37	0.16135	0.16126
90	1 1 6	50.91	0.18472	0.18469
50	2 1 3	55.08	0.21376	0.21381
50	2 2 0	66.18	0.29803	0.29803
70	2 0 8	71.93	0.34494	0.34489
50	3 1 2	76.69	0.38487	0.38478

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00011

Tabelle XIV: STRAUMANIS-Aufnahme von $RbRh_2P_2$

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 2	12.80	0.01243	0.01267
100	0 0 4	25.96	0.05043	0.05069
70	1 0 3	30.04	0.06716	0.06747
100	1 1 2	35.01	0.09046	0.09060
50	1 1 4	42.02	0.12854	0.12861
60	2 0 0	46.52	0.15593	0.15585
40	2 0 2	48.48	0.16857	0.16852
100	1 1 6	52.01	0.19223	0.19197
60	2 0 4	54.07	0.20662	0.20654
50	2 1 3	56.39	0.22321	0.22333

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00020

Tabelle XV: STRAUMANIS-Aufnahme von Rb_2NiAs_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
50	0 2 0	12.45	0.01175	0.01189
60	1 1 0	14.17	0.01522	0.01544
40	2 0 0	25.80	0.04982	0.04986
100	1 3 1	27.31	0.05572	0.05586
30	0 0 2	29.89	0.06649	0.06654
80	2 2 1	32.47	0.07818	0.07839
40	1 5 0	34.23	0.08659	0.08680
40	2 4 0	36.36	0.09734	0.09744
40	1 3 2	37.99	0.10595	0.10577
70	0 4 2	39.48	0.11405	0.11411
20	0 6 1	41.14	0.12343	0.12367
20	2 2 2	41.96	0.12819	0.12830
20	3 1 1	42.55	0.13163	0.13180
70	0 6 2	49.24	0.17357	0.17358
20	3 1 2	50.44	0.18156	0.18171
70	3 5 0	51.16	0.18644	0.18653
40	2 2 3	54.76	0.21153	0.21148
40	4 2 1	57.07	0.22819	0.22799
60	3 5 2	60.43	0.25323	0.25307
60	2 8 1	60.93	0.25704	0.25679

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00016

Tabelle XVI: STRAUMANIS-Aufnahme von Rb_2NiP_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
30	0 2 0	12.50	0.01185	0.01211
40	1 1 0	14.56	0.01605	0.01626
30	0 2 1	19.80	0.02956	0.02980
80	2 0 0	26.56	0.05275	0.05295
100	1 3 1	27.87	0.05799	0.05817
30	0 0 2	30.81	0.07055	0.07074
80	2 2 1	33.42	0.08267	0.08274
80	1 5 0	34.71	0.08899	0.08892
20	2 4 0	37.10	0.10119	0.10138
40	1 3 2	38.93	0.11106	0.11123
30	0 4 2	40.36	0.11898	0.11918
30	2 2 2	43.22	0.13561	0.13580
60	0 6 2	50.20	0.17994	0.17973
80	3 5 0	52.37	0.19471	0.19481
20	1 3 3	53.11	0.19986	0.19966
30	2 6 2	57.70	0.23283	0.23267
20	4 2 1	58.91	0.24179	0.24158
60	2 8 1	61.88	0.26434	0.26438

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00019

Tabelle XVII: STRAUMANIS-Aufnahme von K_2NiAs_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
80	0 2 0	12.71	0.01225	0.01232
90	1 1 0	14.76	0.01649	0.01659
60	0 2 1	19.99	0.03012	0.03010
10	0 4 0	25.63	0.04920	0.04928
100	1 3 1	28.11	0.05899	0.05901
30	0 4 1	29.99	0.06692	0.06706
30	0 0 2	30.93	0.07111	0.07114
100	2 2 1	33.73	0.08415	0.08415
10	1 5 0	35.01	0.09049	0.09051
40	2 4 0	37.49	0.10328	0.10332
40	1 3 2	39.14	0.11219	0.11237
50	0 4 2	40.64	0.12057	0.12042
20	0 6 1	42.04	0.12868	0.12866
20	2 2 2	43.53	0.13750	0.13750
20	3 1 1	44.36	0.14254	0.14246
60	0 6 2	50.53	0.18213	0.18202
60	3 1 2	52.53	0.19579	0.19581
60	3 5 0	52.94	0.19864	0.19860
40	2 2 3	56.83	0.22643	0.22642
60	3 5 2	62.57	0.26968	0.26973

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00008

Tabelle XVIII: STRAUMANIS-Aufnahme von K_2NiP_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
80	0 2 0	12.90	0.01262	0.01264
90	1 1 0	15.10	0.01727	0.01744
50	2 0 0	27.62	0.05699	0.05713
100	1 3 1	28.73	0.06154	0.06165
70	2 2 1	34.64	0.08864	0.08869
30	1 5 0	35.53	0.09311	0.09327
30	2 4 0	38.29	0.10757	0.10768
60	1 3 2	40.26	0.11841	0.11844
30	0 4 2	41.58	0.12596	0.12627
10	0 6 1	42.73	0.13270	0.13268
20	2 2 2	44.87	0.14564	0.14549
40	0 6 2	51.64	0.18969	0.18947
60	3 5 0	54.22	0.20764	0.20752

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00016

Tabelle XIX: STRAUMANIS-Aufnahme von Rb_2PtP_2

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
60	0 2 0	12.34	0.01156	0.01178
80	1 1 0	14.80	0.01658	0.01671
40	1 3 0	23.16	0.04030	0.04028
100	1 3 1	27.34	0.05584	0.05598
20	1 1 2	32.72	0.07936	0.07953
80	1 5 0	34.41	0.08748	0.08741
80	1 3 2	37.42	0.10291	0.10310
20	0 4 2	38.72	0.10991	0.10995
30	2 2 2	42.24	0.12983	0.12966
30	0 6 2	48.55	0.16902	0.16887
50	3 1 2	51.65	0.18975	0.18965
60	2 6 2	56.51	0.22409	0.22393
70	0 0 4	60.17	0.25125	0.25128
40	3 7 0	62.36	0.26805	0.26823
40	2 8 2	67.22	0.30642	0.30642

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00014

Tabelle XX: STRAUMANIS-Aufnahme von "$RbPt_2P_2$" (tetragonal)

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 1	14.51	0.01595	0.01610
40	1 0 0	21.46	0.03467	0.03472
70	1 0 1	26.00	0.05060	0.05082
100	0 0 2	29.36	0.06420	0.06442
80	1 1 1	33.98	0.08536	0.08554
60	1 0 2	36.68	0.09901	0.09914
50	2 0 1	46.37	0.15501	0.15497
50	2 1 0	49.28	0.17380	0.17358
50	2 1 1	51.59	0.18937	0.18968
60	1 1 3	55.15	0.21428	0.21438
70	2 1 2	58.43	0.23824	0.23800
50	0 0 4	61.03	0.25781	0.25768

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00019

Tabelle XXI: STRAUMANIS-Aufnahme von "KNiAs" (rhomboedrisch)

$I_{rel.}$	h k l	2θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$
100	0 0 3	7.86	0.00470	0.00470
80	0 0 6	15.79	0.01886	0.01880
70	0 7 4	28.16	0.05918	0.05942
90	0 0 12	31.83	0.07521	0.07520
30	7 0 8	33.74	0.08422	0.08448
40	0 7 10	37.48	0.10322	0.10328
70	7 0 11	39.46	0.11399	0.11425
90	0 7 13	43.83	0.13931	0.13932
90	7 7 0	46.10	0.15331	0.15318
30	7 7 3	46.80	0.15771	0.15788
60	0 7 16	50.93	0.18487	0.18475
40	0 $\overline{14}$ 4	54.92	0.21267	0.21259
50	7 7 12	57.12	0.22855	0.22838

Die Standardabweichung der $\sin^2\theta$-Werte beträgt 0.00016

Frau Dr. C. Tomuschat, Frau Dipl.-Chem. R. Höppner und Herrn Dipl.-Chem. M. Kuß danke ich für die magnetischen Messungen und Frau I. Müller für die Alkalimetallbestimmung und die Durchführung von Absorptionsmessungen.

Ferner danke ich meinen F-Praktikanten, die Vorversuche zur Synthese durchgeführt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Peter Wenz
Geburtsdatum:	6.2.1958
Geburtsort:	Köln
Eltern:	Dr. Lothar und Barbara Wenz (geb. Eckell)
Familienstand:	ledig

Bildungsweg

1964-1967	Ev. Volksschule Köln-Braunsfeld
1967-1976	Städt. Apostelgymnasium Köln-Lindenthal
SS 1977	Beginn des Chemiestudiums an der Universität zu Köln
SS 1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
SS 1981	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1981-1982	Diplomarbeit Leitung: Prof. Dr. H.-U. Schuster
1982-1985	Promotion Leitung: Prof. Dr. H.-U. Schuster

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren und Dozenten Alexander, Baudler, Budzikiewicz, Ellinger, Freund, Grimme, Harnisch, Hohlneicher, Hummel, Jung, Kallies, Kruck, Müllen, Ney, Schneider, Schuster, Vogel, Wasgestian und Woermann.

Druck u. Verarbeitung: Hundt Druck GmbH
Zülpicher Str. 220, 5000 Köln 41, Tel. (0221) 44 41 52 / 42 81 87